Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

177. BAND 3. HEFT

MIT 24 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 18. OKTOBER 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 177 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 3

Originalabhandlungen — Seite

Šinglíar, M., A. Bobák, J. Brída und L. Lukačovič, Die Anwendung gemischter stationärer Phasen in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. Mit 6 Textabbildungen 161

Geyer, R., und P. Niklas, Harzmembranen zur Indizierung von Säure-Base-Titrationen. Mit 10 Textabbildungen 166

Pfeifer, V., und F. Hecht, Über die Anwendbarkeit der Benzoinoxim-Extraktion des Wolframs bei Stahlanalysen (Untersuchungen mit Hilfe von Radiowolfram). Mit 1 Textabbildung 175

Geyer, R., und G. Henze, Die Redox-Potentiale des Wolframs in salzsauren Lösungen. Mit 4 Textabbildungen 185

Rao, U. Veereswara, A Titrimetric Determination of Uranium in Presence of Organic Solvents 190

Zaki, M. R., and K. Shakir, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. II. A Selective Complexometric Indicator for Thorium 196

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky, Tschechoslowakei

Die Anwendung gemischter stationärer Phasen in der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie

Von
M. Šingliar, A. Bobák, J. Brída und L. Lukačovič

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1960)

Die Wahl einer stationären Phase für die Trennung eines Gemisches, in dem die einzelnen Komponenten Glieder einer homologen Reihe sind, ist nicht schwierig, da die Trennung mit Rücksicht auf die beträchtlichen Unterschiede der Siedepunkte verhältnismäßig glatt vor sich geht. Angesichts des breiten Siedebereiches der Komponenten eines solchen Gemisches ist es vorteilhaft, eine lineare[1,9,11] oder nichtlineare[13] Beheizung der Kolonne anzuwenden.

Wenn die Komponenten nahe aneinanderliegende Siedepunkte haben, wie dies bei Isomeren der Fall ist, macht man sich zu deren Trennung die Verschiedenheit der Polaritäten (z. B. bei Benzol-Cyclohexan) oder der Dipolmomente (cis-trans-Isomere) oder schließlich die Stellungsisomerie (m-p-Xylole) zunutze.

Sehr schwierig ist die Wahl der stationären Phase zur Trennung eines Gemisches, welches Komponenten verschiedenen Charakters enthält. In diesem Falle können sich die Komponenten auch bei großer Differenz der Siedepunkte gegenseitig überdecken. Dann muß die günstigste stationäre Phase experimentell ermittelt werden.

Ein Beispiel eines solchen Falles ist das Gemisch von Iso- und n-Butyraldehyd, Toluol und Iso- und n-Butylalkohol, das bei der Hydroformylierung des Propylens unter Anwendung von Toluol als Lösungsmittel anfällt.

Zur Trennung von Aldehyden und Alkoholen führt die Literatur folgende geeignete stationäre Phasen an: hochsiedende Amine[14,16] Polyäthylenglykole[4,7], Ester[15], Diglycerin[6], gegebenenfalls nichtpolare Stoffe[3,10].

Wir haben nun festgestellt[12], daß sich zur gleichzeitigen Trennung von Butyraldehyden und Butanolen am besten Polyäthylenglykol und von den Estern das Diäthylenglykoldibenzoat eignet. An Diglycerin lassen sich zwar gut die Alkohole, nicht jedoch die Aldehyde trennen.

Wir haben diese drei stationären Phasen zur Trennung eines Gemisches ausprobiert, das außer der obengenannten Komponenten auch noch Toluol enthielt.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten einen *Chromatographen* der Fa. „Laboratorné prístroje" mit einem Flammen-Ionisationsdetektor. Die chromatographische Säule bestand aus einem 3 m langen Metallrohr (3 Stücke zu je 1 m, mit capillaren Verbindungsstücken verbunden), mit einer lichten Weite von 6 mm. Die Temperatur der Kolonne war 100° C. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 40 ml in der Minute verwendet.

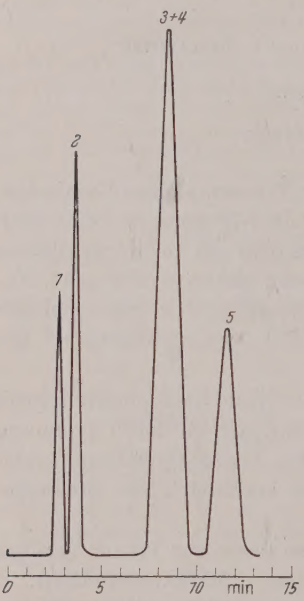


Abb. 1. Chromatogramm eines Gemisches von Isobutyraldehyd (*1*), n-Butyraldehyd (*2*), Toluol (*3*), Isobutanol (*4*) und Butanol (*5*) an PEG-6000; $t = 100°$ C, $N_2 = 40$ ml

Die verwendeten *stationären Phasen* waren: Polyäthylenglykol (PEG) mit dem Molekulargewicht 6000, Diglycerin (DG) der Fa. May und Baker, Diäthylenglykoldibenzoat (Sp 205° C bei 5 mm Hg), *Träger:* Rysorb (Erzeuger Vúos, Rybitví bei Pardubice, ČSR), Körnung 0,2—0,4 mm.

Das Verhältnis der stationären Phase zum Träger betrug 20:100.

In Abb. 1 ist ein Chromatogramm des Gemisches an Polyäthylenglykol dargestellt. Das Toluol deckt sich vollkommen mit dem Isobutanol. Durch Erhöhung der Temperatur verschlechtert sich noch die Trennung der Butyraldehyde, durch Senken der Temperatur verbreitern sich beträchtlich die Wellen der Butylalkohole. In beiden Fällen verbessert sich jedoch die Trennung des Toluols vom Isobutanol nicht.

An Diäthylenglykoldibenzoat wird Toluol gleichzeitig mit n-Butanol eluiert. Abb. 2 zeigt ein Chromatogramm desselben Gemisches an Diglycerin. Das Toluol geht in diesem Falle gleichzeitig mit dem n-Butyraldehyd aus der Säule. Diese zwei Chromatogramme haben uns auf den Gedanken gebracht, beide stationäre Phasen zu verbinden, wodurch die Elution des Toluols zwischen den Wellen des n-Butyraldehyds und des Iso-Butanols erreicht würde. Wir füllten deshalb zwei Teile der Kolonne von einer Gesamtlänge 2 m mit Diglycerin auf Rysorb und den dritten, 1 m langen Teil der Kolonne, mit Polyäthylenglykol. Dieses Verhältnis haben wir mit Rücksicht auf die Elutionszeiten dieser Stoffe gewählt.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, hat sich unsere Voraussetzung erfüllt; die Trennung des Toluols von den übrigen Komponenten ist sehr gut. Die

Kombination der stationären Phasen hat sich hier als große Chance zur Gewinnung selektiver Füllungen für chromatographische Kolonnen erwiesen.

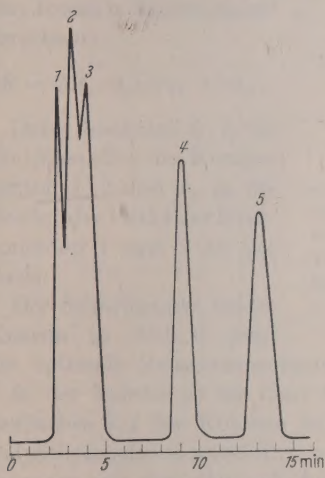


Abb. 2. Chromatogramm derselben Stoffe wie in Abb. 1 an DG (Bedingungen und Bezeichnungen wie Abb. 1)

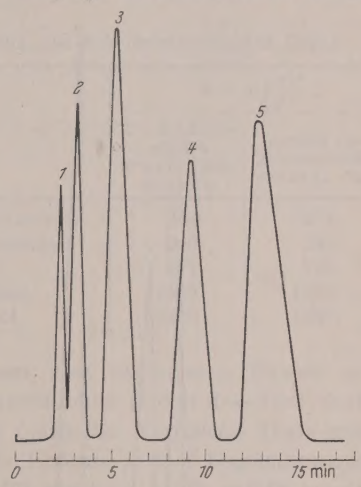


Abb. 3. Chromatogramm an der kombinierten stationären Phase: $^2/_3$ DG + $^1/_3$ PEG (Bedingungen und Bezeichnungen wie Abb. 1)

Diskussion

Kombinierte stationäre Phasen wurden bisher schon mehrmals verwendet[2,8]. McFADDEN[8] befaßte sich mit dieser Frage und stellte fest, daß die Trennwirkung der Kolonne die gleiche bleibt, ob man die Kolonne mit einem Gemisch von stationären Phasen oder ob man die Kolonne in zwei Segmente teilt und jedes mit einer der gewählten stationären Phasen füllt.

Wir haben nun gefunden, daß diese Behauptung nicht in jedem Falle gilt. In den Abb. 3, 4 und 5 sind drei Chromatogramme eines Butyraldehyd-Toluol-Butanol-Gemisches dargestellt, die an denselben stationären Phasen erhalten wurden, die jedoch in verschiedener Form in die Kolonne gebracht wurden.

Abb. 3 zeigt ein Chromatogramm des angeführten Gemisches, wenn die Kolonne zu $^2/_3$ mit Diglycerin und zu $^1/_3$ mit Polyäthylenglykol gefüllt war. In Abb. 4 ist das Chromatogramm bei umgekehrter Reihenfolge

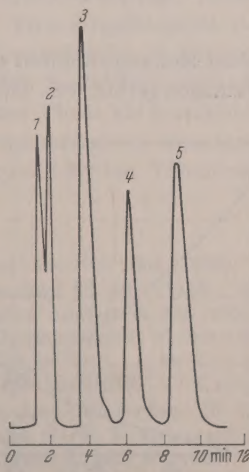


Abb. 4. Chromatogramm an der kombinierten stationären Phase: $^1/_3$ PEG + $^2/_3$ DG (Bedingungen und Bezeichnungen wie Abb. 1)

dieser zwei stationären Phasen wiedergegeben, d. h. zuerst $^1/_3$ Polyäthylenglykol, dann $^2/_3$ Diglycerin. Abb. 5 stellt ein Chromatogramm dar, das an

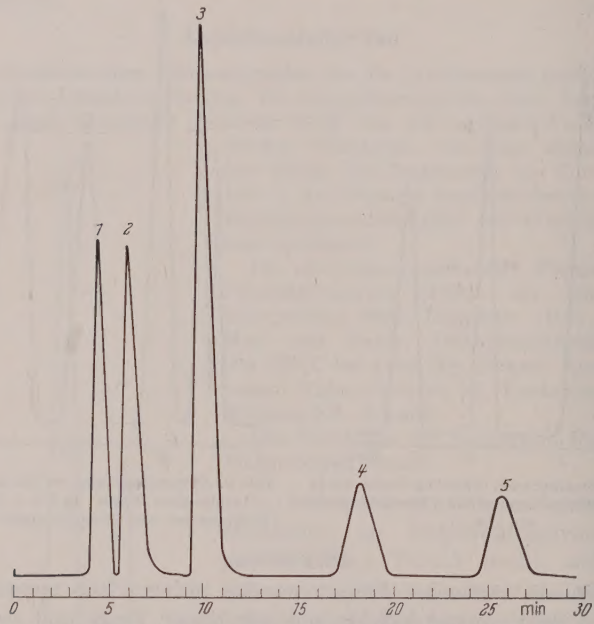


Abb. 5. Chromatogramm an dem homogenen Gemisch von DG und PEG = 67% : 33% (Bedingungen und Bezeichnungen wie Abb. 1)

einer Kolonne erhalten wurde, die mit diesen zwei Stoffen als homogenem Gemisch gefüllt war. Die Unterschiede in der Wirkung sind offensichtlich.

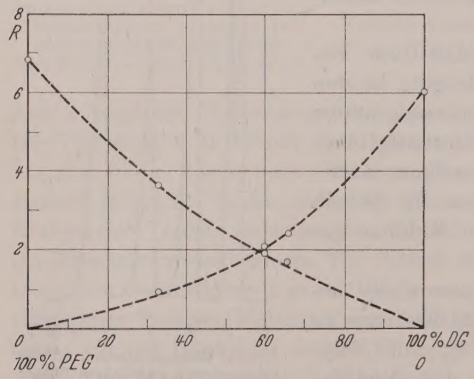


Abb. 6. Einfluß des Verhältnisses von DG und PEG auf die Trennung des Gemisches

Wir haben den Einfluß des Verhältnisses von Diglycerin und Polyäthylenglykol auf die Trennung dieses Gemisches verfolgt. In Abb. 6 ist ein Diagramm angeführt, das diese Abhängigkeit veranschaulicht. Auf der x-Achse sind die Mengen beider Komponenten in Prozenten aufgetragen, wenn die Summe der Füllung gleich 100% gesetzt wird. Auf der y-Achse sind die R-Werte einerseits für

das Paar Butyraldehyd-Toluol, andererseits für das Stoffpaar Isobutanol-Toluol aufgetragen. Der R-Wert wird mit Hilfe der Gleichung von JONES u. KIESELBACH[5] berechnet:

$$R = 2(t_2 - t_1)/(w_1 + w_2).$$

Darin bedeuten t_1, t_2 die Elutionszeiten der Komponenten 1, 2 und w_1, w_2 die Breiten der Peaks der Komponenten 1 und 2 an der Basis.

Der Schnittpunkt beider Kurven in Abb. 6 zeigt die optimale Zusammensetzung dieser zwei stationären Phasen an.

Tabelle. *Die Zahl der theoretischen Böden*

	$N = 16\left(\frac{x}{y}\right)^2$	
	70% der Länge mit DG 30% der Länge mit PEG	Gemisch von DG und PEG 70:30 (g · %)
Isobutyraldehyd	234	272
n-Butyraldehyd	240	330
Toluol	677	710
Isobutanol	1150	1330
n-Butanol	1450	1530

In der Tabelle ist die Zahl der theoretischen Böden desselben Stoffgemisches auf der Kolonne mit dem optimalen Verhältnis Diglycerin-Polyäthylenglykol angeführt, wenn die Kolonne in zwei Segmenten oder homogen mit dem Gemisch der angeführten zwei Stoffe gefüllt worden ist. Die Versuche bestätigen das oben Gesagte.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird auf die Vorteile der gemischten stationären Phasen hingewiesen, mit deren Hilfe man hohe Trennungsfähigkeit, besonders bei der Trennung von Gemischen verschiedenartiger Stoffe, erreichen kann. Es wird festgestellt, daß die Trennungsfähigkeit der Kolonne davon abhängt, in welcher Weise die betreffenden stationären Phasen in die Kolonne eingebracht werden. Die beste Trennwirkung wird erreicht, wenn man die gemischte stationäre Phase als homogenes Gemisch in die Kolonne einfüllt. Es wird die Arbeitsweise zur chromatographischen Trennung eines Gemisches von Butyraldehyden, Toluol und Butylalkoholen ermittelt.

Literatur

[1] EVANS, J. B., u. J. E. WILLARD: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2908 (1956). — [2] FREDERICKS, E. M., u. F. R. BROOKS: Analyt. Chemistry **28**, 297 (1956); vgl. diese Z. **154**, 37 (1957). — [3] HASLAM, J., u. A. R. JEFFS: Analyst **83**, 455 (1958); vgl. diese Z. **168**, 381 (1959). — [4] HAWKE, J. C., W. L. DUNKLEY and C. N. HOCKER: New Zealand J. Sci. Technol. **38**, B, 925 (1957). — [5] JONES, W. L., u. R. KIESELBACH: Analyt. Chemistry **30**, 1590 (1958); vgl. diese Z. **168**, 354 (1959). — [6] KEULEMANS, A. I. M., A. KWANTES u. P. ZAAL: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357 (1955).; vgl. diese Z. **152**, 216 (1956). — [7] KYRYACOS, G., H. R. MENAPACE u. C. E. BOORD: Analyt. Chemistry **31**, 222 (1959); vgl. diese Z. **172**, 66 (1960). — [8] MCFADDEN, W. H.: Analyt. Chemistry **30**, 479 (1958); vgl. diese Z. **165**, 120 (1959). — [9] DAL NOGARE, S., u. J. C. HARDEN: Analyt. Chemistry **31**, 1829 (1959); vgl. diese Z. **176**, 125 (1960). — [10] ORMEROD, E. C., u. R. P. W. SCOTT:

Chromatography **2**, 65 (1959); vgl. diese Z. **171**, 195 (1959/60). — [11] Ryce, S. A., u. W. A. Bryce: Analyt. Chemistry **29**, 925 (1957); vgl. diese Z. **160**, 125 (1958). — [12] Šingliar, M., A. Bobák u. J. Brída: Chem. Průmysl, im Druck (1960). — [13] Sullivan, J. H., J. T. Walsh and Ch. Merritt: Analyt. Chemistry **31**, 1826 (1957); vgl. diese Z. **176**, 125 (1960). — [14] Warren, G. W., J. F. Haskin, R. E. Kourey u. V. A. Yarborough: Analyt. Chemistry **31**, 1624 (1959); vgl. diese Z. **175**, 285 (1960). — [15] Warren, G. W., W. J. Lambdin, J. F. Haskin u. V. A. Yarborough: Analyt. Chemistry **31**, 1016 (1959); vgl. diese Z. **173**, 268 (1960). — [16] Zarembo, J. E., u. I. Lysyj: Analyt. Chemistry **31**, 1833 (1959); vgl. diese Z. **176**, 136 (1960).

Ing. M. Šingliar, Forschungs-Institut für Petrochemie, Nováky (Tschechoslowakei)

Institut für Analytische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg

Harzmembranen zur Indizierung von Säure-Base-Titrationen

Von

R. Geyer und **P. Niklas**

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1960)

Ionenaustauschermembranen fanden auf eigentlich analytischem Gebiet bisher nur vereinzelt Anwendung. S. K. Sinha[13] sowie J. S. Parsons[11] berichten über verschiedene potentiometrische Titrationen mit Membranelektroden aus Ionenaustauscherharzen zur Endpunktsindizierung; ihre Titrationskurven, insbesondere für Säure-Base-Titrationen, weisen jedoch keinen genügend charakteristischen Kurvenverlauf auf, um eindeutig den Äquivalenzpunkt erkennen zu können. Auch wir überprüften solche Verhältnisse an fünf kationenaustauschenden Harzen, deren aktive Gruppen eine gewisse Staffelung ihrer Säurestärke aufwiesen. Neben der üblichen potentiometrischen Meßanordnung bedienten wir uns dabei mit Erfolg eines von Ch. N. Reilley, W. D. Cooke u. N. H. Furman[12] entwickelten Titrationsverfahrens, das diese als „derivative polarographic titration" bezeichnen und das wir nachfolgend in Anlehnung an einen Vorschlag von K. Cruse[2] „Polarisations-Spannungs-Titration" nennen werden.

Herstellung der Membranen

Die Folien wurden unmittelbar beim Kondensationsvorgang erzeugt. Wir hielten uns weitgehend an die von G. Manecke[10] sowie von F. Helfferich[6] ausgearbeiteten Verfahrensweisen. Einige Membranen enthielten Resorcin als Grundkörper.

Die vorkondensierte, noch flüssige Mischung wurde auf eine Glasplatte gegossen, auf der sich ein Kunststoffrahmen (Pertinax) gewünschter Stärke befand. Eine

zweite Glasplatte legte man sofort nach dem Ausgießen auf. Glasplatten und Kunststoffmaske wurden dann unter Zuhilfenahme eines Aluminiumrahmens zusammengepreßt. Die Nachkondensation erfolgte im Trockenschrank.

Für einige Folien diente PC-Tuch als inertes Stützgewebe; hierbei war die Verwendung der Kunststoffmaske entbehrlich.

Die fertigen Membranen bewahrten wir unter schwach angesäuertem Wasser auf, das öfters ausgewechselt wurde.

Außer Membranen stellten wir auch Harzstäbchen her, wie sie von T. R. E. Kressman[9] beschrieben worden sind. Diese waren mechanisch sehr stabil, wegen ihres hohen Widerstandes erwiesen sie sich zur Indizierung bei elektrochemischen Titrationen aber wenig geeignet.

Phenol-Formaldehyd-Membran (PF). Es werden 18,8 g Phenol, 22 ml 35%iges Formalin, 3 g Ätznatron und 4 ml Wasser miteinander vermischt. Man rührt, bis die Masse homogen geworden ist, und kocht 1 Std unter Rückfluß. Dabei wird die Lösung gelb. Anschließend destilliert man ab, bis sirupöse Konsistenz erreicht ist. Diese Masse wird vergossen und etwa 7 Tage im Trockenschrank stehen gelassen. Die Temperatur soll anfänglich 50° C betragen und wird vom 3. Tage an auf 80° C gesteigert. Die Membranen zeigen eine purpurviolette Färbung. PC-Tuch als Gerüstsubstanz war nicht verwendbar. — Molverhältnis: P:F = 1:1,3.

Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Membran (PSF). 1 Mol Phenol wird mit 1,2 Mol konz. Schwefelsäure bei 100° C 2 Std lang erhitzt. 5 ml des noch flüssigen Reaktionsgemisches versetzt man mit 5 ml Formalinlösung (35%ig) und erwärmt auf 70° C. Diese Temperatur darf nicht überschritten werden. Es entsteht eine klare kirschrote Lösung. Um mechanisch stabile Membranen zu erhalten, wird PC-Tuch (Köper, 315 g/m²) mit der viscosen Kondensationsmasse getränkt und zwischen zwei Glasplatten gelegt. Die Nachkondensation erfolgt im Trockenschrank und dauert mehrere Stunden.

Salicylsäure-Resorcin-Formaldehyd-Membran (SRF). Zu einer Lösung von 7,5 g Ätznatron in 10 ml Wasser gibt man 20 ml 35%iges Formalin und 34 g Salicylsäure. Sobald der Geruch des Formalins nicht mehr feststellbar ist, werden 27 g Resorcin zugefügt, und die Mischung wird erhitzt, bis sie viscose Konsistenz angenommen hat. Nach Abkühlung werden weitere 54 ml Formalin zugesetzt. Darauf wird die Masse ausgegossen. Sie geliert und bleibt 4 Std bei 110° C im Trockenschrank stehen. — Molverhältnis: S:R:F = 1:1:3,7.

Phenylglycincarbonsäure-Resorcin-Formaldehyd-Membran (PRF). Man kocht 68 g Anthranilsäure mit 47 g Chloressigsäure in 500 ml Wasser 2 Std unter Rückfluß. Dann gibt man 100 g Na_2CO_3 zu. Das Produkt wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Von der so hergestellten o-N-Phenylglycincarbonsäure werden 48,5 g zu einer Lösung gegeben, die 7,5 g NaOH in 10 ml Wasser und 20 ml 35%iges Formalin enthält. Nach Verschwinden des Formalingeruches gibt man 27 g Resorcin hinzu und erhitzt, bis eine viscose Lösung vorliegt. Nach dem Abkühlen werden weitere 60 ml Formalin zugegeben. Das Reaktionsprodukt wird auf PC-Tuch ausgegossen und zwischen zwei Glasplatten bei 110° C 4 Std lang der Nachkondensation unterworfen. — Molverhältnis: P:R:F = 1:1:4.

Anthranilsäure-Resorcin-Formaldehyd-Membran (ARF). 8,5 g Anthranilsäure, 1,9 g Ätznatron in 25 ml Wasser, 5 ml 35%iges Formalin und 6,7 g Resorcin werden homogen verrührt. Man fügt 13,5 ml Formalin hinzu und gießt die Masse gleich danach aus. Wartet man mit dem Ausgießen zu lange, so wird das Reaktionsgemisch vorher fest. Das Vergießen hat bei ungefähr 40° C zu erfolgen. — Molverhältnis: A:R:F = 1:1:3,7.

Herstellungsverfahren von anthranilsäurehaltigen Ionenaustauscherharzen wurden bereits von H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel u. E. I. Becker[4] sowie von E. Jenckel u. H. v. Lillin[8] beschrieben. E. Jenckel u. H. Jacobs[7] gelang es jedoch nicht, den Austauscher in die Form einer haltbaren Membran zu bringen.

Konzentrationspotentiale

Mit den von uns synthetisierten Membranen führten wir zunächst Messungen von „Konzentrationspotentialen" durch, und zwar mit H^+-, K^+- und Zn^{2+}-Ionen.

Für Messungen von Membranpotentialen wurden bereits viele Apparaturen in Vorschlag gebracht. Die einfachste Art, die Verwendung eines kleinen Becherglases zur Aufnahme der Meßlösung und der Elektrode diente uns nur zu Vorversuchen. Apparaturen, wie sie H. P. Gregor u. D. M. Wetstone[5] sowie A. Clauss[1] beschrieben haben, ergaben zuverlässigere Potentialwerte. Wir bevorzugten die Meßanordnung nach Clauss, bei der die Membran ständig von frischer Meß- bzw. Bezugslösung umspült wird. Eine teilweise Abänderung der Claußschen Apparatur gestattete ihre bequeme Handhabung. Wir ersetzten die Präzisionsquetschhähne durch zwei Tropfregler, die gleichzeitig zur Aufnahme der Meß- bzw. Bezugslösung dienten und befestigten die Membran an einem Glasrohr, das mittels Schliffes leicht in die Meßapparatur eingesetzt werden konnte.

Nach gründlicher Wässerung wurden die Folien in Form kleiner runder Scheiben (Durchmesser 18—20 mm) an ein aufgewulstetes, plangeschliffenes Glasrohr geklebt. Als Klebemittel diente ein Kunstharz (Phthalopal G, Buna-Werke). Die Glasrohre hatten eine Länge von 10—11 cm, der aufgewulstete Rand war 3—4 mm breit.

Als Ableitelektrode dienten gesättigte Kalomelelektroden. Für die EMK-Messungen wurde ein Kompensator mit Lichtmarkengalvanometer als Nullinstrument benutzt. Jede Membran war vorher mit dem betreffenden Ion beladen worden; als Bezugslösung dienten 0,1 n Lösungen des jeweiligen Elektrolyten.

In Abb. 1 sind einige Ergebnisse der Potentialmessungen an HCl-, KCl- und $ZnCl_2$-Lösungen graphisch dargestellt, und zwar für ein stark saures (PSF) und ein schwach saures (ARF) Harz. Die Ionenexponenten p_{Me} (p_H, p_K bzw. p_{Zn}) haben Zahlenwerte von 0—3. Die Messungen zeigten insgesamt, daß die Konzentrationspotentiale weitgehend der Nernstschen Gleichung entsprechen. Die H^+-Potentiale an schwach sauren Harzen machen hiervon eine Ausnahme. Charakteristisch für diese war auch, daß die Meßwerte erheblichen Schwankungen unterlagen und vor allem bei größeren Konzentrationsunterschieden zwischen Meß- und Bezugslösung nicht völlig konstant wurden. Selbst nach mehreren Stunden konnten immer wieder kleine Potentialänderungen (etwa 0,5—1 mV/Std) festgestellt werden. Das Umbiegen der Potentialkurve bei zinkhaltigen Lösungen am schwach sauren ARF-Harz führen wir auf die Anwesenheit von H^+-Ionen zurück; um Hydrolyse zu vermeiden, mußte die Zinklösung schwach angesäuert werden.

Lagen in der Meßlösung verschiedene Ionen nebeneinander vor, so bestimmten diese gemeinsam das Konzentrationspotential. Eine Spezifität gegenüber einer Ionenart (in Analogie zur Glaselektrode) konnte nicht erzielt werden. Dies wird durch Abb. 2 veranschaulicht. Die darin wiedergegebenen Potentiale beziehen sich auf Lösungen, in

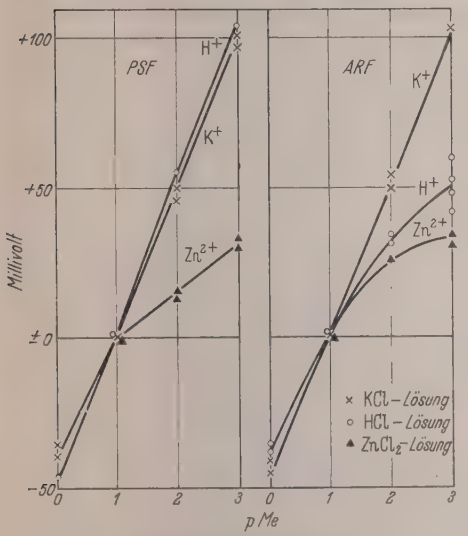


Abb. 1. Konzentrationspotentiale mit HCl-, KCl- und $ZnCl_2$-Lösungen an einer anthranilsäurehaltigen (ARF) und einer phenolsulfonsäurehaltigen (PSF) Membran. (Bezugslösung jeweils 0,1 m)

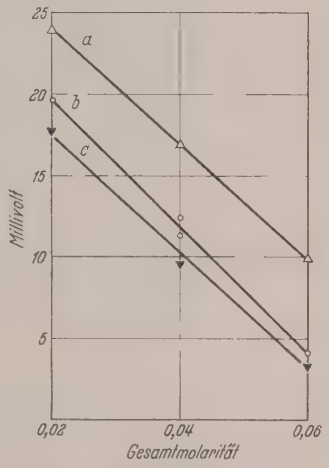


Abb. 2. Multi-ionische Potentiale an anthranilsäurehaltiger Membran. (Meßlösung: *a* HCl; *b* 0,01 m HCl + KCl; *c* 0,01 m HCl + NaCl; Bezugslösung: 0,1 m HCl)

denen Salzsäure teilweise durch äquivalente Mengen an Kalium- bzw. Natriumchlorid ersetzt wurde. Zu diesen Messungen verwendeten wir eine anthranilsäurehaltige Membran, beladen mit H^+-Ionen, und als Bezugslösung 0,1 m Salzsäure. Die obere Kurve gibt die Konzentrationspotentiale mit reiner Salzsäure wieder. Die beiden darunter befindlichen Kurvenzüge beziehen sich auf die Meßlösung, die neben 0,01 Mol/l HCl verschiedene Mengen KCl bzw. NaCl enthalten. Man erkennt, daß diese Kurven entsprechend dem Gehalt an Alkalisalz in der Lösung absinken. Es handelt sich um „multi-ionische" Potentiale. Ganz ähnliche Versuchsergebnisse sind von D. Woermann, K. F. Bonhoeffer u. F. Helfferich[14] für die „Skogseid-Austauscher" beschrieben worden.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollte bei Titration jener Ionen eine Indizierung des Äquivalenzpunktes mit den von uns hergestellten Harzmembranen nicht möglich sein, da die Elektroden sich nicht ionenspezifisch verhalten. Dies traf für Kalium- und Zinktitrationen auch zu, nicht jedoch für Säure-Base-Titrationen, die sich sogar bei Fremdelektrolytzusatz indizieren ließen.

Potentiometrische Titration

Außer Säure-Base-Reaktionen versuchten wir die Fällung des Kaliums mit Tetraphenyloborat sowie des Zinks mit Hexacyanoferrat(II) auf potentiometrischem Wege zu indizieren. Dabei bedienten wir uns der üblichen potentiometrischen Schaltweise.

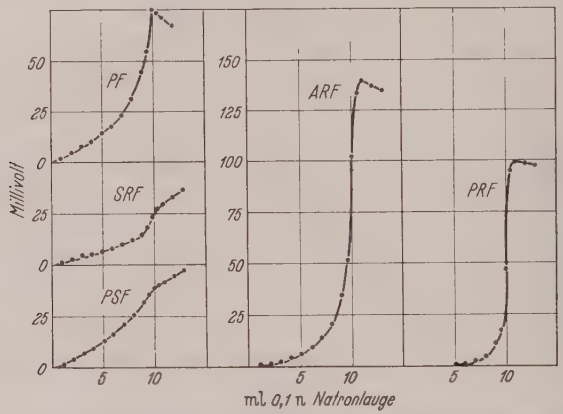


Abb. 3. Potentiometrische Säure-Base-Titrationen mit verschiedenen Membranen. (Vorlage: 10 ml 0,1 n Salzsäure; Titrationsvolumen: 60 ml)

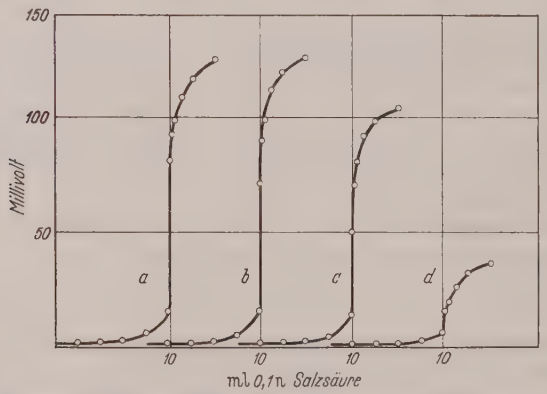


Abb. 4. Potentiometrische Säure-Base-Titration mit anthranilsäurehaltigen Membranen bei Zusatz von NaCl. (Vorlage: 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung; NaCl: a = ohne; b = 10; c = 100; d = 1000 mg; Titrationsvolumen: 60 ml)

Eine Membranelektrode der gleichen Art wie bei der Messung der Konzentrationspotentiale sowie eine zweite Kalomelelektrode tauchten in die zu titrierende Flüssigkeit ein. Die Membran war vorher mit dem zu bestimmenden Ion beladen worden; der gleiche Elektrolyt lag auch als Innenfüllung der Membranelektroden vor. Das Titrationsvolumen betrug etwa 60—80 ml. Gerührt wurde mit einem Magnetrührer.

Wie schon erwähnt, ließ sich mit keiner der von uns synthetisierten Membranen der Äquivalenzpunkt weder für die Kalium- noch für die Zinktitration auch nur annähernd genau erkennen. Besonders auffällig war das Versagen der anthranilsäurehaltigen Membran zur Indizierung der Zinkfällung, obwohl eine besondere Selektivität gegenüber dem Zink infolge der möglichen Komplexbildung erwartet werden sollte.

Wesentlich günstigere Ergebnisse wurden mit den schwachsauren Harzen bei Säure-Base-Titrationen erzielt. Vergleichende Messungen mit unseren Membranen ergaben die in Abb. 3 wiedergegebenen Kurven. Man erkennt, daß die anthranilsäurehaltigen Membranen (ARF) zu einem vorteilhafteren Kurvenverlauf führen als die anderen Membrantypen. Nicht auswertbar waren die Kurven mit sulfonsäure- und salicylsäurehaltigen Harzen (PSF und SRF).

Durch Fremdelektrolytzusatz wurde der Potentialanstieg im Äquivalenzpunkt erniedrigt. Dies zeigt Abb. 4 für ARF-Membranen. Als Fremdelektrolyt diente NaCl. Bis zu Gehalten von 1000 mg NaCl/60 ml ließ sich das Ende einer Säure-Base-Titration aber noch erkennen; höhere Konzentrationen an NaCl machten jedoch eine Endpunktsindizierung unmöglich.

Polarisations-Spannungs-Titration

Eine genauere Endpunktsanzeige als nach der potentiometrischen Methode ermöglicht das Polarisations-Spannungs-Verfahren in der von Reilley, Cooke u. Furman[12] angegebenen Form. Es läßt sich mit geringem apparativem Aufwand durchführen. Abb. 5 zeigt das Schaltschema. Statt

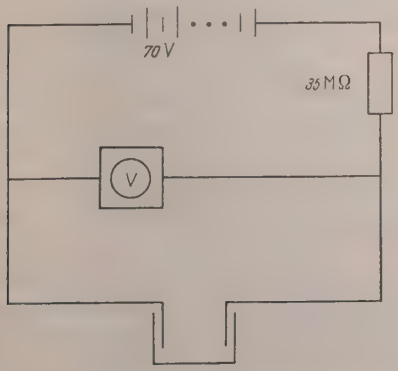


Abb. 5

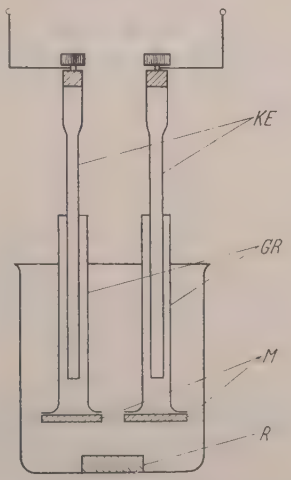


Abb. 6

Abb. 5. Schaltschema zur Polarisations-Spannungs-Titration

Abb. 6. Apparatur für die Polarisations-Spannungs-Titration. (*KE* Kalomelelektrode; *GR* Glasrohr; *M* Membran; *R* Rührer)

der von Reilley, Cooke u. Furman benutzten Platinelektroden setzten wir zwei Membranelektroden ein. Die Titrieranordnung ist in Abb. 6 dargestellt. Im Inneren der Membranelektroden befand sich 0,1 n KCl-Lösung; gesättigte Kalomelelektroden wurden zum Ableiten verwendet. Zum Messen der Polarisationsspannungen diente ein p_H-Meßgerät (MV 11 S von Clamann u. Grahnert, Dresden). Das Titrationsvolumen betrug 60 ml.

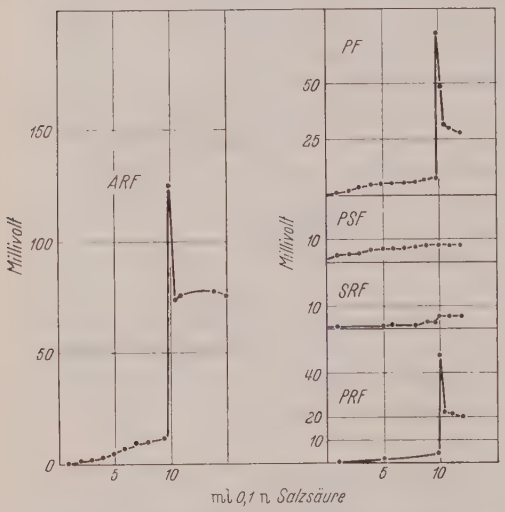


Abb. 7. Titrationskurven für Säure-Base-Titrationen nach dem Polarisations-Spannungs-Verfahren mit verschiedenen Membranen

Ausgeprägte Potentialänderungen im Äquivalenzpunkt traten auch bei diesem Verfahren nur für Säure-Base-Titrationen hervor, wobei wiederum die anthranilsäurehaltigen Membranen sich besonders bewährten. Dies geht aus Abb. 7 hervor. Als Titrand fungierte 0,1 n NaOH-Lösung; mit 0,1 n Salzsäure wurde titriert. Die steile Potentialspitze kommt durch einen Tropfen Maßflüssigkeit zum Vorschein; sie wird langsam während ungefähr 1 min durchlaufen. Durch leichtes Schwanken des Meßzeigers wird man auf das Herannahen des Äquivalenzpunktes aufmerksam. Bei umgekehrter Arbeitsweise — Vorlage von HCl und Titration mit NaOH — wurde kein derartig prägnanter Kurvenverlauf erhalten.

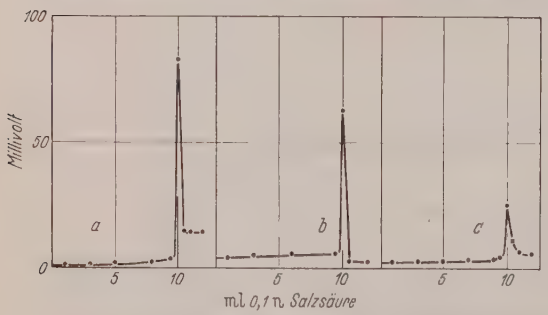


Abb. 8. Einfluß der Stärke von anthranilsäurehaltigen Membranen auf den Verlauf der Titrationskurve beim Polarisations-Spannungs-Verfahren. (Membranstärke: $a = 0{,}3$; $b = 0{,}5$; $c = 1{,}0$ mm; Vorlage: 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung; Titrationsvolumen: 60 ml

Die Höhe des steilen Kurvenstückes ist von der Stärke der Folie abhängig, wie Abb. 8 erkennen läßt. Von Kurve *a* nach *c* nimmt die Stärke der anthranilsäurehaltigen Membran zu, entsprechend verringert sich die Änderung der Polarisationsspannung im Äquivalenzpunkt.

Werden verschiedene Mengen an NaOH vorgelegt, so ergeben sich Verhältnisse, wie sie durch die Kurven der Abb. 9 zum Ausdruck kommen. Man erkennt, daß der steile Kurvenverlauf im Äquivalenzpunkt

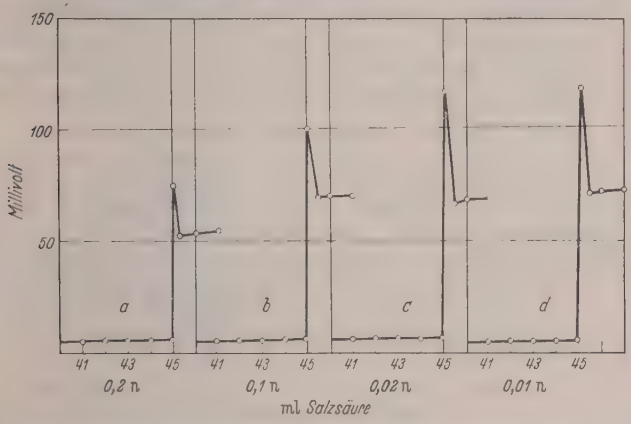


Abb. 9. Polarisations-Spannungs-Titration für verschiedene NaOH-Mengen mit anthranilsäurehaltigen Membranen. (Vorlage je 45 ml. $a = 0{,}2$; $b = 0{,}1$; $c = 0{,}02$; $d = 0{,}01$ n NaOH-Lösung)

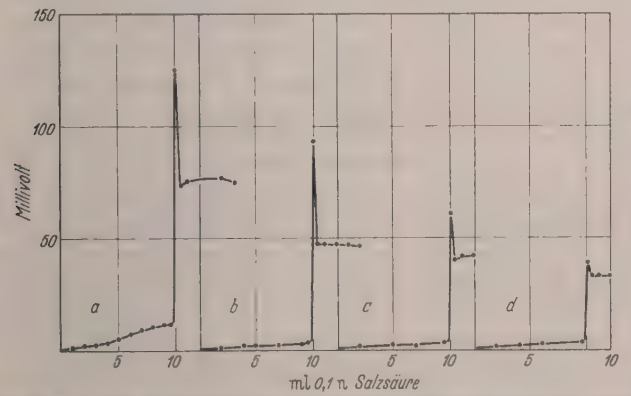


Abb. 10. NaOH-Titrationen nach dem Polarisations-Spannungs-Verfahren in Anwesenheit verschiedener Mengen NaCl. (NaCl-Zusatz: $a = 0$; $b = 10$; $c = 100$; $d = 1000$ mg/60 ml Titrationsvolumen; ARF-Membran; Vorlage: 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung)

fast unverändert bleibt, wenn die Konzentration des Titranden abnimmt. Das Polarisations-Spannungs-Verfahren eignet sich mithin besonders zur Bestimmung kleiner Mengen NaOH.

Den Einfluß von Natriumchlorid auf den Kurvenverlauf haben wir ebenfalls untersucht. Der Äquivalenzpunkt wird wohl deutlich angezeigt, die Höhe des steilen Kurvenstückes nimmt jedoch mit der Alkalichloridkonzentration stark ab. Dies bringen die Kurven der Abb. 10 zum

Ausdruck. Vorangestellt ist eine Kurve ohne Fremdelektrolytzusatz. Es folgen dann Titrationskurven, die bei Gegenwart von NaCl aufgenommen worden sind. Mit 1000 mg NaCl zeigt sich noch ein deutliches, wenn auch schon recht niedriges Polarisationsmaximum. Eine Beeinflussung der Selektivität der verwendeten Membranelektroden durch den Zusatz von NaCl ist unverkennbar. Aber erst durch relativ hohe NaCl-Konzentration (über 0,4 m) wird die Indizierung der p_H-Titration unmöglich. Kalium- und Lithiumsalz verhalten sich ähnlich.

Eine nicht unbedeutende Rolle spielt die Aktivierungszeit der Membranen. Wurden diese lange genug aktiviert, so zeigten sich gegenüber nur kurzfristiger Aktivierung höhere Potentialspitzen. Daher mußte jede Membran vor Gebrauch sorgfältig „eingefahren" werden. Dieses geschah folgendermaßen: Die Membran blieb abwechselnd 24 Std in 0,1 n NaCl-, dann in 0,1 n HCl-Lösung. Zwischendurch wurde kurz gewässert. Diese „Umbeladung" erfolgte 8—10 mal. Die eigentliche Aktivierung durch Beladung mit dem gewünschten Ion geschah anschließend, wobei die jeweilige Elektrolytlösung mehrmals erneuert wurde. Zum Nachwaschen diente bidestilliertes Wasser.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Polarisations-Spannungs-Titration sind von U. F. Franck[3] gründlich untersucht worden, allerdings unter Verwendung von Wechselstrom und mit Metallelektroden. Franck weist darauf hin, daß sich p_H-Titrationen auf diesem Wege nicht indizieren lassen, da H^+- und OH^--Ionen an Metalloberflächen zu träge reagieren. In dieser Hinsicht erfährt das Polarisations-Spannungsverfahren durch Verwendung anthranilsäurehaltiger Membranen eine wesentliche Erweiterung seines Anwendungsbereiches.

Zusammenfassung

Wir stellten fünf verschiedene Harzmembranen her. Durch Aufkleben der dünnwandigen Folien auf das plangeschliffene Ende eines Glasrohres erhält man in einfacher Weise bequem zu handhabende Meßelektroden. Die anthranilsäurehaltigen Membranen eignen sich gut zur Indizierung des Endpunktes bei Säure-Base-Titrationen. Ganz besonders prägnante Titrationskurven ergeben sich nach der von Reilley, Cooke u. Furman angegebenen Methode der „Polarisations-Spannungs-Titration"; Alkalisalze bis 0,4 Mol/l stören dabei nicht.

Literatur

[1] Clauss, A.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1284 (1957). — [2] Cruse, K.: Angew. Chem. **65**, 237 (1953); vgl. diese Z. **143**, 361 (1954). — [3] Franck, U. F.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 348 (1954). — [4] Gregor, H. P., M. Taifer, L. Citarel u. E. I. Becker: Ind. Engng. Chem. **44**, 2834 (1952). — [5] Gregor, H. P., u. D. M. Wetstone: Discuss. Faraday Soc. **21**, 165 (1956). — [6] Helfferich, F.: Diss. Göttingen, 1955. — [7] Jenckel, E., u. H. Jacobs: Chem. Technik **10**, 464 (1958). — [8] Jenckel, E., u. H. v. Lillin: Kolloid-Z. **146**, 159 (1956). — [9] Kressman, T. R. E.: Nature (London) **165**, 568 (1950); vgl. auch Bp 693166 und Zusatzpatent 744834. — [10] Manecke, G.: Z.

physik. Chem. **201**, 193 (1952). — [11] Parsons, J. S.: Analyt. Chemistry **30**, 1262 (1958); vgl. diese Z. **168**, 43 (1959). — [12] Reilley, Ch. N., W. D. Cooke u. N. H. Furman: Analyt. Chemistry **23**, 1223 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). — [13] Sinha, S. K.: J. Indian chem. Soc. **32**, 35 (1955); vgl. diese Z. **149**, 118 (1956). — [14] Woermann, D., K. F. Bonhoeffer u. F. Helfferich: Z. physik. Chem., N. F. **8**, 265 (1956).

Prof. Dr. R. Geyer,
Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, Halle (Saale), Neuwerk 7

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Über die Anwendbarkeit der Benzoinoxim-Extraktion des Wolframs bei Stahlanalysen

(Untersuchungen mit Hilfe von Radiowolfram)

Von
V. Pfeifer und F. Hecht*

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Mai 1960)

I. Einleitung

Zu den wenigen organischen Reagentien, die sich zur Trennung des Wolframs von anderen Elementen eignen, gehören unter anderem Cinchonin und α-Benzoinoxim; letzteres ist in die analytische Praxis durch Feigl[4] eingeführt worden, der es zur gravimetrischen Kupferbestimmung verwendet hat. Später gab Knowles[12] bekannt, daß auch Mo, W, Cr^{6+} und V^{5+} damit Niederschläge bilden. Von anderen Elementen reagieren Pd und Ta, nach Jennings, Sharratt u. Wardlaw[10] auch Pt^{2+}, Ni und Co. Während Cu aus ammoniakalischer Lösung gefällt bzw. extrahiert[3,17] werden kann, reagieren W und Mo nur in saurer Lösung.

Über die Anwendung des α-Benzoinoxims in der Analyse von Mo und Cu besteht eine ziemlich reichhaltige Literatur, doch sind nur wenige einschlägige Arbeiten über Wolfram erschienen.

Yagoda u. Fales[18] berichten über die gemeinsame Fällung von W und Mo. Fischer, Spiers u. Lisan[5] fällen gleichfalls beide Elemente miteinander und sublimieren Mo vor der spektrographischen Wolframbestimmung weg, während Short[15] nach der Fällung Mo als Rhodanid extraktiv entfernt. Furey u. Cunningham[6] fällen W mit Cinchonin und Benzoinoxim. In einigen Arbeiten über Mo wird W nur als Störung verusachend erwähnt.

Jeffery[9] berichtet über eine gemeinsame Extraktion der Benzoinoximate der beiden Elemente mit Chloroform, allerdings nur in geringsten Mengen. Nach Jones[11] wird bei der Molybdänextraktion W nur zu 50% extrahiert. Eine ähnliche Angabe stammt von Sinjakova u. Glinkina[16]. Von Goldstein, Manning u. Menis[7] wird die nur teilweise Extraktion des Wolframs, jedoch bis zu Milligrammmengen, ebenfalls erwähnt.

---

* Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertation von V. Pfeifer, die am 12. Juni 1959 an der Universität approbiert wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde wegen der wenigen vorhandenen Daten das Verhalten von Wolfram bei der Extraktion seines Benzoinoxim-Komplexes mit Hilfe von Radiowolfram ausführlich untersucht, und zwar sowohl an sehr kleinen als auch an größeren Mengen.

Dazu eignete sich wegen seiner günstigen Halbwertszeit von 75,1 Tagen vor allem das radioaktive Isotop ^{185}W. Es wurde vor der Messung solange zugewartet, bis das gleichfalls anwesende ^{187}W (24 Std-Halbwertszeit) völlig abgeklungen war.

Zu den Messungen selbst wurde ein Flüssigkeitszählrohr für 5 ml der Fa. 20th Century Electronics, Type M. 2H, als Zählwerk ein elektronisches Zählgerät der Fa. Philips, Type PW 4032, verwendet; für die Zeitmessung (Zeitvorwahl) diente ein Zusatzgerät der Fa. Nuclear Chicago, „model ti dual timer". — Um die Messungen störungsfrei durchführen und die Leerwerte (background) genügend niedrig halten zu können, wurde das Zählrohr mit Bleiringen abgeschirmt.

II. Aciditätsabhängigkeit

Die von Jeffery[9], der noch die meisten Einzelheiten über das Wolfram-Benzoinoximat angibt, stammenden Daten gelten nur für eng begrenzte Bedingungen.

Extraktion aus nicht gepufferten Lösungen. 3 ml der radioaktiven Wolframstandardlösung (= 180 μg W*), deren Gehalt nach Halberstadt[8] durch Oxinfällung bestimmt worden war, wurden gegen Phenolphthalein gerade neutralisiert, mit der berechneten Menge 6 n Salzsäure sowie 2 ml 2%iger alkoholischer Benzoinoximlösung versetzt, in einen Scheidetrichter gebracht und mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach kurzem Umschütteln wurde mit genau 10 ml Benzol 2 min lang extrahiert. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase in einen 50 ml-Meßkolben gebracht, zur Marke ergänzt und die Aktivität eines aliquoten Teiles im Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Durch Vergleich mit Standardlösungen wurde der Anteil des Wolframs berechnet, der in der wäßrigen Lösung verblieben war. Die Differenz auf 100% ergab den extrahierten Anteil; bei direkten Bestimmungen wurde die organische Lösung eingedampft, der Rückstand in wenig Natronlauge gelöst, mit dest. Wasser auf 50 ml verdünnt und die Aktivität im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Summe beider Werte (des extrahierten und des nicht extrahierten Anteils) lag dabei stets zwischen 99 und 100,5%.

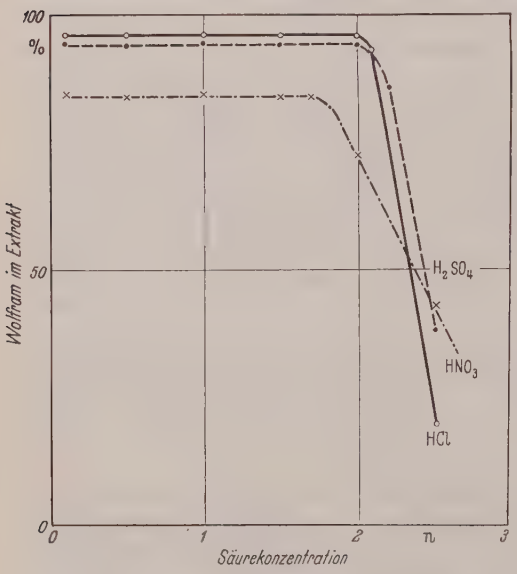


Abb. 1. Abhängigkeit der Extraktion von der Acidität

Parallelversuche wurden auch mit schwefel- und salpetersauren Lösungen vorgenommen; im letzten Fall wurde mit Chloroform statt mit Benzol extrahiert.

Alle Versuche führten, von kleineren Differenzen abgesehen, zu untereinander ähnlichen Ergebnissen, die in Abb. 1 dargestellt sind. Die Extraktion ist also von der Art der Säure und in ziemlich weitem Bereich auch von der Acidität unabhängig, die aber nicht größer als 2 n sein darf.

Extraktion aus gepufferten Lösungen. Bei Extraktionsversuchen aus gepufferten Lösungen wurde nach Neutralisieren der Radiowolframlösung der p_H-Wert durch Versetzen mit 20 ml Essigsäure-Natriumacetatpuffer eingestellt und mit Indicatorpapier kontrolliert. Wegen der Radioaktivität der Lösung wurde kein p_H-Meßgerät verwendet. Nach Verdünnen der Lösung auf 50 ml wurde unmittelbar mit einer Lösung von 0,25 g α-Benzoinoxim in 100 ml Chloroform extrahiert. Sonst wurde wie oben verfahren.

Der Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die Extraktion so wesentlich schlechter verläuft als aus nicht gepufferten Lösungen; es wurden daher weitere Versuche in dieser Richtung unterlassen. Phosphat oder Tartrat enthaltende Pufferlösungen verhindern die Extraktion durch Komplexbildung vollständig (siehe Abschnitt 5).

Die Extraktionszeit wurde mit 2 min etwas höher gewählt als bei Jeffery. Die folgenden genau wie oben durchgeführten Versuche

Tabelle 1
Abhängigkeit vom p_H-Wert

p_H	Prozent W* im Extrakt
4,1	24,0
4,7	23,5
5,3	24,5
5,6	23,8

Tabelle 2. *Extraktionsdauer*

Zeit in Minuten	Prozent W* im Extrakt	
	in Benzol	in n-Amylalkohol
1	93,5	—
2	96,0	80,0
3	95,9	81,5
4	96,0	84,9

(extrahiert wurde aus 1 n Salzsäure) lassen erkennen, daß eine weitere Verlängerung der Extraktionszeit sich günstig auswirken kann (Tab. 2). Bei Extraktion mit Amylalkohol trat eine ziemlich schlechte und langsame Phasentrennung auf; eine entstehende leichte Trübung konnte die Ergebnisse etwas verfälschen.

III. Volumen- und Konzentrationsabhängigkeit

Wie die folgende Untersuchung überraschenderweise ergab, ist eine Abhängigkeit der Extraktion vom zu extrahierenden Volumen festzustellen, was nur selten beobachtet wird (z. B. bei Jod).

Bei den Versuchen wurden wieder 180 μg W* aus 1 n Salzsäure mit je genau 10 ml Benzol extrahiert. Nach Phasentrennung wurde die untere Schicht in einen 100 ml-Meßkolben gebracht, aufgefüllt und ein aliquoter Teil der Lösung im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Bei einzelnen Versuchen wurden 150 bzw. 200 ml angewendet.

Die Ergebnisse sind aus Tab. 3 ersichtlich. Der Anteil des extrahierten Wolframs nimmt mit zunehmendem Volumen ab; bei gleichbleibendem Verteilungskoeffizienten müßte die Abnahme viel geringer sein. Berechnet man die Verteilungskoeffizienten K auf Grund des Nernstschen Verteilungssatzes nach folgender Formel:

$$K = P \cdot (V_{H_2O}/V_{org.}) / (100 - P),$$

so zeigt sich, daß die K-Werte mit zunehmendem Volumen stark absinken (siehe Tab. 3, dritte Spalte). (P bedeutet in der Formel den in Prozenten ausgedrückten Anteil des Wolframs in der organischen Phase.) Infolgedessen sind bei der Extraktion zur Erzielung quantitativer Ausbeuten die Volumina möglichst klein zu halten; Volumina über 150 ml sind zu vermeiden.

Umgekehrt wie das Volumen wirkt sich die Wolframkonzentration selbst auf die Extrahierbarkeit aus. Die Versuche wurden wieder wie bereits angegeben durchgeführt. Extrahiert wurde mit Chloroform aus

Tabelle 3. *Volumsabhängigkeit*

Extrahiertes Volumen in ml	W* im Extrakt in %	K_{org/H_2O}
50	95,9	117
100	86,3	63
150	70,5	35,8
200	48,4	18,8

Tabelle 4. *Konzentrationsabhängigkeit*

Angewandte Wolframmenge in μg	W* im Extrakt in %
30	100,0
60	99,2
180	84,5
300	80,5
600	79,3
1500	72,4
4180	66,0

1 n Salzsäure bei 50 ml Volumen. Die Lösungen mit den höchsten Wolframkonzentrationen wurden, um zu hohe Aktivitäten zu vermeiden, durch Kombination der radioaktiven Standardlösung mit nichtaktiver Wolframlösung hergestellt.

Den in Tab. 4 zusammengefaßten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Abnahme des extrahierten Prozentsatzes nicht ganz regelmäßig verläuft; auch bei höheren Konzentrationen wird Wolfram noch verhältnismäßig stark extrahiert, doch erfordert quantitative Anreicherung unbedingt öfteres Ausschütteln.

IV. Organische Extraktionsmittel

Neben den bereits erwähnten Lösungsmitteln haben wir noch mehrere andere organische Lösungsmittel auf ihre Extraktionseigenschaften hin untersucht. Da, wie angegeben, einmalige Extraktion nicht genügt, ist immer mehrmals ausgeschüttelt worden; dazu eignen sich Flüssigkeiten hoher Dichte wesentlich besser als andere.

Es wurde wieder aus 50 ml 1 n HCl-Lösung mit je genau 10 ml Lösungsmittel extrahiert; die Bestimmung erfolgte nach der oben angegebenen Methode.

Tab. 5 läßt erkennen, daß die besten Resultate mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Halogenderivaten erzielbar sind. Bei

Tabelle 5. *Organische Lösungsmittel*

Extraktionsmittel	% Wolfram im Extrakt	Extraktionsmittel	% Wolfram im Extrakt
n-Butylalkohol	48,4	Petroläther	88,4
n-Amylalkohol	80,0	Cyclohexan	93,3
i-Amylalkohol	81,0	Benzol	95,9
Benzylalkohol	68,5	Chlorbenzol	95,0
Diäthyläther	69,0	Brombenzol	95,7
Diisopropyläther	80,8	Nitrobenzol	85,0
Methylisobutylketon	80,6	Toluol	95,0
Cyclohexanon	32,0	Chloroform	84,4
Äthylacetat	17,0	Tetrachlorkohlenstoff	84,5
Amylacetat	48,8	Trichloräthylen	79,4
Tributylphosphat	7,1		

Chlorbenzol verläuft jedoch wegen geringer Dichtedifferenz die Phasentrennung ziemlich langsam, so daß Brombenzol am geeignetsten scheint. Zweimalige Extraktion genügt zur praktisch quantitativen Überführung des Wolframs in die organische Phase.

Weitere Versuche wurden mit Mischungen des billigeren Benzols mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Es wurde wie oben angegeben und mit genau 10 ml der Mischungen extrahiert. Die Ergebnisse einmaliger Extraktion (Tab. 6) scheinen auf den ersten Blick wirklich gut. Wird jedoch das zu extrahierende Volumen erhöht, geht die Extraktionsfähigkeit der Mischungen stark zurück. Sie sinkt rascher als bei Anwendung der reinen Komponenten.

Wir stellten schließlich Extraktionsversuche an, bei denen mit Lösungen von α-Benzoinoxim in den organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt wurde in Analogie zu der von Goldstein, Manning u. Menis[7] bei der Molybdänextraktion verwendeten Arbeitsweise. Wir erhöhten jedoch gegenüber diesen Autoren die Benzoinoximkonzentration, da Wolfram schlechter als Molybdän extrahiert wird. Die Ausbeute an extrahiertem Wolfram steigt bei Nichtverwendung von Alkohol, da dieser die Verteilungskoeffizienten ungünstig beeinflußt.

Tabelle 6. *Anwendung von Mischungen*

Komponenten	Mischungsverhältnis	W* im Extrakt in %
Benzol-Chloroform	1:1	92,0
	2:1	94,5
Benzol-Tetra	1:1	91,7
	2:1	94,0

Die verwendeten Lösungen enthielten in je 100 ml Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff 0,25 g α-Benzoinoxim. In Benzol mußte wegen

der wesentlich geringeren Löslichkeit des Benzoinoxims eine gesättigte Lösung hergestellt werden. In den Halogenderivaten des Benzols ist Benzoinoxim sehr schwer löslich, weshalb die Halogenderivate bei der folgenden Untersuchung ausschieden. Eine 0,08%ige Benzoinoximlösung konnte durch Verdünnen der Chloroformlösung mit Benzol (1 + 1) erhalten werden.

Die 180 μg W* enthaltende Lösung wurde im Scheidetrichter gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 12,5 ml 4 n Salzsäure versetzt und dann mit dest. Wasser auf 50 ml verdünnt. Hierauf wurde unmittelbar mit 10 l der erwähnten Benzoinoximlösungen ausgeschüttelt. Die Bestimmung erfolgte wieder durch Aktivitätsmessung der Restlösung.

Tabelle 7
Anwendung von Benzoinoximlösungen

Lösungsmittel	% W* im Extrakt
Chloroform	93,5
Tetrachlorkohlenstoff	93,1
Benzol+	94,6
Chloroform-Benzol (1+1)	90,4

+ Gesättigte Lösung.

Laut Tab. 7 erreichten die Chloroform- und Tetralösungen nahezu die sonst mit Benzol erzielten Werte, während die übrigen Lösungen nicht die Erwartungen erfüllten. Es wurde daher fortab nur mehr die Chloroformlösung und einige Male auch die ihr gleichwertige Tetralösung verwendet. Dreifache Extraktion liefert dabei quantitative Ergebnisse, wenn die Wolframmengen nicht zu groß sind.

V. Rückextraktion

Um Wolfram aus der organischen Phase zurückzugewinnen, wurde die Rückextraktion in alkalischem und in saurem Medium versucht.

Da Wolfram aus alkalischen Lösungen mit Benzoinoxim nicht ausgefällt werden kann, wurden zuerst Versuche mit verdünnter Natronlauge vorgenommen.

Nach erfolgter Extraktion mit Benzoinoxim-Chloroformlösung wurde die organische Phase in einen zweiten Scheidetrichter übergeführt und mit 25 ml 0,5 n Natronlauge ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde im Meßkolben auf 50 ml verdünnt und in einem aliquoten Teil der Lösung die Aktivität bestimmt. Bei einem zweiten Versuch wurde die Rückextraktion mit zwei Portionen zu je 25 ml Natronlauge ausgeführt.

In Parallelversuchen wurde verdünntes Ammoniak (1 + 9) verwendet. Alle Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Sämtliche Rückextraktionsversuche mit alkalischen Lösungen zeigten den Nachteil der schlechten Phasentrennung. Auch nach 1 Std hatten sich die Emulsionen nicht entmischt. Zur Trennung beider Schichten wurde die organische Phase mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Bei doppelter Rückextraktion wurde so viel Petroläther zugesetzt, daß die organische Phase zur spezifisch leichteren wurde, was das Ausschütteln erleichterte.

Um die schwierige Phasentrennung zu vermeiden, wurden Versuche mit starker Salzsäure ausgeführt. Nach Abschnitt II wird aus stärker als 3 n mineralsauren Lösungen kein Wolfram mehr extrahiert. Dieser Umstand wurde zur Rückextraktion ausgenutzt. Die Phasentrennung erfolgte rasch und sauber, doch ließ sich der einmal entstandene Benzoinoximkomplex durch Säuren nicht mehr zersetzen. Bei Anwendung von 6 n Salzsäure wurde im sauren Extrakt praktisch keine Aktivität gefunden, erst in konz. Salzsäure stieg die Aktivität. Wie Tab. 8 zeigt, waren die Ausbeuten aber unbefriedigend; mit alkalischen Lösungen wurden immerhin brauchbare Werte erzielt.

Tabelle 8. *Rückextraktion des Wolframs*

Zur Rückextraktion verwendete Lösung	Zahl der Ausschüttelungen	Wiederaufgefundenes Wolfram+ in %
Natronlauge 0,5 n	1	76,5
	2	91,4
Ammoniak (1+9)	1	80,5
	2	92,0
Salzsäure 11 n	1	49,5
	2	67,9

+ Statt 93,5% (Gehalt der orig. Phase).

Bei allen Rückextraktionen geht ein großer Teil des Benzoinoxims mit in die wäßrige Phase und muß hier später zerstört werden. Deshalb wurde in den meisten Fällen auf die Rückextraktion überhaupt verzichtet. Die organische Lösung wurde einfach auf dem Wasserbad innerhalb kurzer Zeit verdampft, wozu sich wegen Kriechens der Lösungen am besten Erlenmeyer-Kölbchen eigneten. Der Rückstand wurde mit konz. Schwefelsäure aufgenommen und die organische Substanz zerstört. Nach Auffüllen im Meßkolben wurde die Aktivität gemessen. Das im Extrakt befindliche Wolfram konnte praktisch quantitativ (93,0 statt 93,5%) wiedergefunden werden.

VI. Störungen

Die Benzoinoximextraktion des Wolframs wird hauptsächlich durch Anionen beeinträchtigt, während Kationen weniger stören.

Vor allem wirken alle mit Wolfram Komplexe bildenden organischen Säuren wie Citronen- und Weinsäure schädlich. Sie verhindern die Extraktion vollständig. Selbst Acetat und Formiat in Form von Pufferlösungen erniedrigen die Ausbeute stark (siehe Abschnitt II). Fluorid und Phosphat verhindern die Komplexbildung des Wolframs mit Benzoinoxim ebenfalls. Ist die Phosphatkonzentration nur gering, wird Wolfram teilweise extrahiert: Bei Extraktion aus 0,02 m Phosphorsäurelösung blieben nach dreimaligem Ausschütteln noch immer 10,3% W* in der wäßrigen Phase zurück.

Ascorbinsäure und Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) hindern die Extraktion in stärker saurem Medium nicht: mit ÄDTE bildet Wolfram

nur bei p_H-Werten zwischen 4 und 7 stärkere Komplexe als mit Benzoinoxim. Thiocyanat und Wasserstoffperoxyd stören sowohl in stark sauren als auch in gepufferten Lösungen.

Zu den störenden Stoffen zählen auch die Ionen der höchsten Wertigkeitsstufen von Mo, V und Cr sowie einige Platinmetalle. Während die Störung durch Chrom leicht beseitigt werden kann, z. B. durch Reduktion mit Ascorbinsäure, ist dies bei Molybdän nicht der Fall. Vielmehr müssen Mo und W zusammen extrahiert und anschließend getrennt werden; bei nur geringen Molybdänmengen ist eine Trennung nicht notwendig.

Ferner stören Nb, Ta und vor allem Si, da sie leicht Niederschläge bilden, die Wolfram als WO_3 stark adsorbieren und so der Bestimmung entziehen. Die Störstoffe dürfen nur in sehr geringen Mengen anwesend sein; größere Mengen Kieselsäure kann man durch Abrauchen mit Flußsäure entfernen.

Eisen wirkt auch in mehr als 100000fachem Überschuß nicht schädlich. Ähnliches gilt für die meisten zwei- und dreiwertigen Kationen sowie für die Alkalimetalle. Durch kurzes Auswaschen der organischen Phase mit wenig 1—2 n Salzsäure lassen sich auch die mechanisch mitgerissenen Spuren dieser Elemente leicht wieder entfernen.

VII. Anwendung des Extraktionsverfahrens in der Stahlanalyse

Nach den gewonnenen Erfahrungen scheint uns das Extraktionsverfahren zur Wolframbestimmung in Stählen mit geringem Kohlenstoffgehalt durchaus geeignet. Bei stark carbidhaltigen Stählen ergeben sich Schwierigkeiten, da dann ein Aufschluß mit Natriumcarbonat nicht umgangen werden kann. Versuche zeigten, daß bei diesem Aufschluß 10—15% der ursprünglichen Wolframmenge verloren gehen können.

Anwesende Kieselsäure wird mit Flußsäure abgeraucht, Vanadium mit Ascorbinsäure reduziert. Das vorhandene Molybdän wird nach der Xanthogenatmethode[13,14] durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Versuche mit reinen Molybdän-Wolfram-Lösungen unter Verwendung von ^{185}W erwiesen, daß bei der Trennungsoperation weniger als 1% des vorhandenen Wolframs in die organische Phase übergeht und so verloren wird.

Die Endbestimmung des Wolframs kann in den meisten Fällen photometrisch nach der Hydrochinonmethode[1,2] erfolgen, wobei die Extinktionsmessung bei 470 nm erfolgt. In gewissen Stahlproben (siehe unten) ist allerdings eine Messung nicht möglich, weil eine dunkle Trübung auftritt, deren Ursprung wir nicht ermitteln konnten. Die Isotopenverdünnungsmethode führt aber auch in diesen Fällen glatt zum Ziel.

Arbeitsvorschrift

Man löst 1 g Stahl soweit wie möglich in 25 ml 6 n Salzsäure und filtriert den Rückstand ab. Soll die Endbestimmung nach der Isotopenverdünnungsmethode erfolgen, fügt man 3 ml Radiowolframlösung (= 180 μg W*) zum Rückstand. Dieser wird nun, unabhängig davon, ob der Zusatz erfolgt ist oder nicht, mit Salz- und Salpetersäure solange behandelt, bis sich von den dunklen Teilchen nichts mehr löst. Dann wird zur Trockne verdampft. Nach nochmaligem Behandeln mit Salzsäure und Eindampfen wird mit wenig 6 n Salzsäure aufgenommen und durch das bereits oben benutzte Filter filtriert, das dann verascht und im Platintiegel mit Flußsäure-Salpetersäure abgeraucht wird. Der neue Rückstand wird mit wenig wasserfreiem Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze nach Auskühlen in dem zum Auflösen der Probe benutzten Becherglas mit dest. Wasser gelöst. Nach schwachem Ansäuern, um die Hydroxyde bzw. Carbonate in Lösung zu bringen, wird die Lösung mit dem oben erhaltenen Filtrat vereinigt; etwas verd. Natronlauge wird zugesetzt, um die Acidität unter 2 n einzustellen. Dann verdünnt man mit Wasser auf das 7—10fache Volumen oder füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf.

Die ganze Lösung oder ein aliquoter Teil davon mit nicht mehr als 250 μg Wolfram wird in einem 100 ml-Scheidetrichter mit 1 n Salzsäure auf 50—60 ml verdünnt. Ist Vanadium vorhanden, wird zu dessen Reduktion noch 1 ml 20%ige Ascorbinsäurelösung zugesetzt. Zur Extraktion des Wolframs schüttelt man 3 bis 5mal mit je 10 ml 0,25%iger (G/V) Benzoinoximlösung in Chloroform aus und sammelt die Extrakte in einem zweiten Scheidetrichter. Zur Entfernung der mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen wird kurz mit 5—10 ml 1 n Salzsäure ausgeschüttelt. Anschließend verdampft man die Chloroformlösung in einem 100 ml Erlenmeyer-Kölbchen auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verd. Schwefelsäure (1+1) auf und zerstört die organische Substanz durch mehrmaliges Abrauchen mit Perchlorsäure bis zur SO_3-Entwicklung. Nach Verdünnen mit dest. Wasser wird die Lösung wieder in einen Scheidetrichter gebracht.

Tabelle 9. *Wolfram-Analysen*
(nach der Isotopenverdünnungsmethode)

Bezeichnung der Probe	In der halben Probe wiedergefunden		Wolframgehalt in %
	W* in %	W + W* in μg	
Norm	45,1	120	0,0086
MAN	42,9	122	0,0104
MAT	42,1	+	
MAO	44,2	160	0,0182
106	43,5	138	0,0137
123	41,9	+	
158	44,6	+	
810	42,7	+	

+ Colorimetrisch nicht auswertbar (siehe Text).

Ist Molybdän in störenden Mengen vorhanden, entfernt man es nach Zusatz einer Spatelspitze voll Kaliumäthylxanthogenat durch mehrmaliges Ausschütteln mit 5 ml-Portionen Chloroform bis zu dessen Farblosigkeit. Die molybdänfreie Lösung wird in einer Quarzschale eingedampft und die restliche organische Substanz mit Perchlorsäure zerstört; die Schwefelsäure wird anschließend durch Abrauchen bis auf eine Menge von etwa 1—2 ml entfernt und die Lösung mit Hilfe von

konz. Schwefelsäure in einen trockenen 20 ml-Meßkolben gebracht. Nach Versetzen mit 10 ml einer Lösung von Hydrochinon in konz. Schwefelsäure (10 g in 100 ml Lösung) füllt man das Meßkölbchen mit konz. Schwefelsäure auf, entnimmt einen aliquoten Teil der rotbraunen Lösung, bestimmt die Extinktion bei 470 nm und vergleicht mit einer Eichkurve.

Zur radiochemischen Bestimmung werden genau 10 ml der rotbraunen Hydrochinonlösung (die Hälfte der Probe) in einem 50 ml-Meßkolben mit dest. Wasser verdünnt. Nach Auskühlen wird zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Der Anteil an aktivem Wolfram wird durch Vergleich mit einer Eichlösung, die 180 μg W* in 50 ml 6 n Schwefelsäure enthält, ermittelt und so die ursprünglich vorhanden gewesene nichtradioaktive Menge Wolfram errechnet.

Tab. 9 enthält die Ergebnisse von Wolframbestimmungen, die wir nach der vorstehenden Arbeitsvorschrift durchgeführt haben. Bei dem untersuchten Material handelte es sich um 19-9-Stahl*, der noch je etwa 1% Mn, C und Si, 0,2% Mo, sowie Spuren S, P und Co enthielt. Ein Sodaaufschluß war hier unvermeidlich.

Zusammenfassung

Es wird eine neue, rasch ausführbare Anreicherungsmethode für geringe Mengen Wolfram beschrieben, die auf der Extrahierbarkeit seines Komplexes mit α-Benzoinoxim beruht. Bei Analysen eignet sich im Anschluß an die Extraktion am besten die Wolframbestimmung nach der Hydrochinonmethode.

Unter Zuhilfenahme des radioaktiven Wolframisotops ^{185}W konnten die optimalen Extraktionsbedingungen, wie Säurekonzentration und andere, rasch ermittelt werden, wobei eine Abhängigkeit vom Volumen und von der Wolframkonzentration selbst beobachtet wurde. Daneben wurden die Extraktionseigenschaften einer Reihe organischer Lösungsmittel sowie einiger ihrer Mischungen untersucht; als am besten erwiesen sich schließlich Lösungen des Benzoinoxims in Chloroform.

Einige Analysen von Stählen wurden nach dem Prinzip der Isotopenverdünnung durchgeführt und zeigten, obwohl carbidhaltig, recht gute Ergebnisse; hierbei konnte auch überprüft werden, wie weit Molybdän stört, das extraktiv entfernt werden mußte.

Literatur

[1] Bogatzki, G.: diese Z. **114**, 170 (1938). — [2] Bricker, C. E., u. G. R. Waterbury: Analyt. Chemistry **29**, 1093 (1957); vgl. diese Z. **161**, 67 (1958). — [3] Dunleavy, R. A., S. E. Wiberley u. J. H. Harley: Analyt. Chemistry **22**, 170 (1950); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52). — [4] Feigl, F.: Mikrochemie **1**, 76 (1923); vgl. diese Z. **70**, 63 (1927). — [5] Fischer, P., R. Spiers u. P. Lisan: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 607 (1944). — [6] Furey, J. J., u. T. R. Cunningham: Analyt. Chemistry **20**, 563 (1948). — [7] Goldstein, G., D. L. Manning u. O. Menis:

* Für die Überlassung dieser Stahlproben danken wir den Edelstahlwerken Schoeller-Bleckmann A.G., Ternitz, Niederösterreich, bestens.

Analyt. Chemistry **30**, 539 (1958); vgl. diese Z. **166**, 206 (1959). — [8] Halberstadt, S.: diese Z. **92**, 86 (1933). — [9] Jeffery, P. G.: Analyst **81**, 104 (1956); vgl. diese Z. **155**, 55 (1957). — [10] Jennings, J. S., E. Sharratt u. W. Wardlaw: J. chem. Soc. (London) **138**, 818 (1935). — [11] Jones, G. B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 584 (1954); vgl. diese Z. **145**, 150 (1955). — [12] Knowles, H. B.: Bur. Standards J. Res. **9**, 1 (1932). — [13] Malowan, S. L.: Z. anorg. allg. Chem. **108**, 73 (1919); vgl. diese Z. **60**, 463 (1921). — [14] Pavelka, F., u. A. Laghi: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta **31**, 138 (1943). — [15] Short, H. G.: Report BR 193 (1942). — [16] Sinjakova, S. I., u. M. I. Glinkina: Ž. anal. Chim. (Russisch) **11**, 544 (1956); vgl. diese Z. **157**, 118 (1957). — [17] Winslow, E. H., u. H. A. Liebhafsky: Analyt. Chemistry **21**, 1338 (1949). — [18] Yagoda, H., u. H. A. Fales: J. Amer. chem. Soc. **60**, 640 (1938).

Prof. Dr. F. Hecht, Analytisches Institut der Universität, Wien IX (Österreich), Währingerstraße 38

Institut für Analytische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg

Die Redox-Potentiale des Wolframs in salzsauren Lösungen

Von

R. Geyer und G. Henze

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1960)

In einer vorangegangenen Mitteilung[6] über die oxydimetrische Wolframbestimmung hatten wir auf den Potentialverlauf bei der Reduktion salzsaurer W^{VI}-Lösungen hingewiesen. Die niederen Wertigkeitsstufen bilden sich leicht, wenn die Säurekonzentration hoch ist. Um diese in analytischer Hinsicht wichtigen Verhältnisse besser als bisher beurteilen zu können, haben wir die nur teilweise bekannten Redox-Potentiale des Wolframs gemessen. Die Wolframlösungen verschiedener Wertigkeit wurden durch elektrolytische Reduktion hergestellt.

Potentialverlauf während der kathodischen Reduktion des Wolframs(VI)

Im älteren Schrifttum[2,8] liegen Angaben über die Reduktion in verdünnter Salzsäure sowie in alkoholisch salzsaurer Lösung vor. Bei niedriger Acidität führen die sich leicht ausscheidenden Hydrolyseprodukte zur Ausbildung eines kathodischen Diaphragmas, wodurch die Elektrolyse bald zum Stillstand kommt. Die Löslichkeit der Wolframsäure in konz. Salzsäure wurde erstmalig von O. Collenberg u. J. Baker[4] ausgenutzt; die Elektrolyse solcher Lösungen verläuft ohne Abscheidung von Niederschlägen. In der vollständig reduzierten Lösung finden sie das Wolfram 3wertig, und zwar je nach der Temperatur in einer grüngelben oder einer roten Modifikation. J. J. Lingane u. L. A. Small[9] glauben, daß vorübergehend eine „niedrigere" Wertigkeitsstufe als 3 auftritt. Auch sie beobachteten die rote Form von W^{III}, aber nur bei unvollständiger Reduktion; außerdem wird noch zwischen „gelbem" und „grünem" W^{III} unterschieden. – An Platinkathoden entsteht nur W^{V}[5,10]. Nach Treadwell u. Nieriker[11] soll sich in 1 m Phosphorsäure bei Verwendung einer Bleikathode 4wertiges Wolfram bilden.

Apparatur und Arbeitsweise. Zur elektrolytischen Reduktion von W^{VI}-Lösungen benutzten wir ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 300 ml Inhalt. Die Öffnung des Gefäßes war mit einem mehrmals durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Mitte ein Porzellandiaphragma mit einer Graphitelektrode als Anode angebracht war. Der Deckel trug außerdem die Kathode, ein KPG-Rührwerk sowie 2 Glasrohre zum Durchleiten von Kohlendioxyd und zur Entnahme der reduzierten Lösung. Schließlich konnten eine Kalomel- und eine Platinindicatorelektrode zur Messung des Lösungspotentials eingeführt werden. Der Diaphragmazylinder war bei allen Versuchen mit Salzsäure gefüllt; zur Entfernung der chlorhaltigen Anodengase wurde Luft durchgesaugt.

Die Reduktion der Na_2WO_4-Lösungen erfolgte an Kathoden aus Platin, amalgamiertem Blei oder Quecksilber, das am Boden des Gefäßes lag. Die Lösungen hatten bei allen Reduktionen die gleiche Wolframkonzentration von 2,062 g W/l. Zur Bestimmung des Reduktionsgrades wurde eine Probe in eine Phosphorsäure enthaltende Lösung von überschüssigem Eisen(III)-sulfat eingetragen und das gebildete Eisen(II) mit Cer(VI)sulfat- und Eisen(II)-phenanthrolin als Indicator titriert. Anschließend wurde der Gehalt der Probe an Wolfram durch Reduktion mit Zinkstaub kontrolliert, wie in der vorangegangenen Mitteilung[6] angegeben ist. Die Totalkonzentration des Wolframs im Katholyt änderte sich während der Reduktion nur unbedeutend.

Die Elektrolyse in salzsaurer Lösung. Als Kathodenmaterial wurde zunächst Platin (Drahtnetz) verwendet. Bei Spannungen zwischen 2 und 3 Volt und Stromdichten von 0,01 und 0,03 A/cm^2 führte die Reduktion bei gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung immer nur zu blauen W^{V}-Lösungen. Diese waren in 8n—9n Salzsäure kräftiger als in 12n Salzsäure gefärbt.

An Kathoden aus amalgamiertem Blei wie auch aus Quecksilber führte die Reduktion unabhängig von der Stromdichte quantitativ zu grünen Lösungen des 3wertigen Wolframs. Beim Reduzieren zeigten die Wolframlösungen die gleichen Farben, wie wir sie auch bei den Versuchen mit Metallen beobachteten. Kurz nach dem Einschalten des Stromes nahmen die Lösungen einen hellblauen Farbton an, der allmählich in Dunkelblau und Violett überging. Danach färbten sie sich rot bis braun und nach vollständiger Reduktion schließlich grün. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Im Endzustand trat aber niemals eine rote Modifikation des 3wertigen Wolframs auf. Vielmehr lag in den rot gefärbten Lösungen stets ein geringer Teil des Wolframs noch nicht in der 3. Wertigkeitsstufe vor. Auch eine vorübergehende Reduktion über den 3wertigen Zustand hinaus, die J. J. Lingane u. L. A. Small für möglich halten, konnten wir nicht feststellen.

Den Verlauf der Reduktion unter Verwendung einer amalgamierten Blei- oder Quecksilberelektrode zeigen die Abb. 1 und 2. In den unteren Kurven beider Abbildungen sind die Potentiale, in den oberen die erreichten Wertigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Aus diesen Darstellungen wird ersichtlich, daß ein Potentialsprung nur bei Erreichen des 5wertigen Zustandes auftritt. Auffällig bleibt das

Fehlen eines Potentialabfalls beim quantitativen Übergang in den 3-wertigen Zustand. In gewissem Grade sind vom Molybdän[7] ähnliche Erscheinungen bekannt; auch diese konnten bis jetzt noch nicht befriedigend gedeutet werden.

Die Elektrolyse in phosphorsauren Lösungen. Bei vielen für analytische Zwecke durchgeführten Reduktionen des Wolframs wird ein Zusatz von

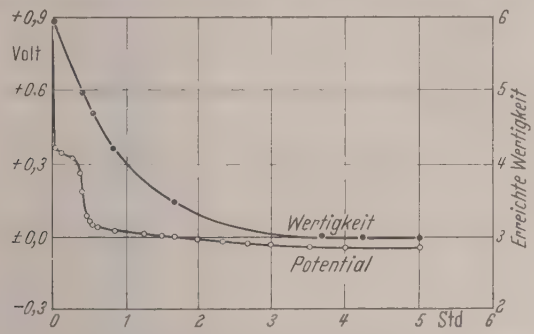


Abb. 1. Elektrolytische Reduktion von Wolfram(VI) in 11 n Salzsäure mit einer amalgamierten Bleikathode

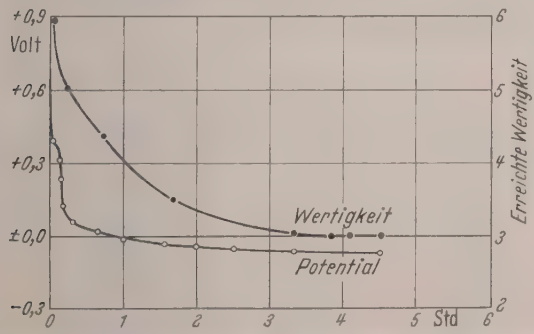


Abb. 2. Elektrolytische Reduktion von Wolfram(VI) in 11 n Salzsäure mit einer Quecksilberkathode

H_3PO_4 empfohlen. Wir überprüften daher auch die kathodische Reduktion in phosphorsaurer Lösung, und zwar unter Verwendung einer Bleielektrode. In 5 m Phosphorsäure gelangt man kaum über den 5-wertigen Zustand hinaus. Bei geringerer Säurekonzentration lag die Wertigkeit der reduzierten Lösungen nur zwischen 6 und 5, wobei es stets zur Ausbildung eines kathodischen Diaphragmas kam.

Messung der Redoxpotentiale

Die Redoxpotentiale des Wolframs wurden bisher nur am System $W^{VI/V}$ bestimmt. Es liegen mehrere Untersuchungen[1,3,5,10] darüber vor, und die angegebenen Potentialwerte stimmen, soweit sie sich im Hinblick

auf die Säurekonzentration vergleichen lassen, weitgehend überein. Nach A. Collenberg u. A. Guthe[5] beträgt das $W^{VI/V}$-Potential in konzentrierter Salzsäure bei gleichen W^{VI}- und W^{V}-Konzentrationen + 0,26 Volt. Ähnliche Untersuchungen am $W^{V/III}$-System[5] blieben wegen angeblicher Zersetzung der W^{III}-Lösung an der Platinindicatorelektrode erfolglos.

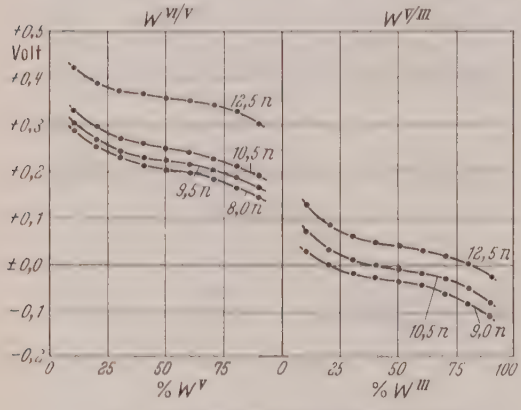


Abb. 3. Wolframpotentiale in salzsaurer Lösung

Die auf elektrolytischem Wege bei verschiedenen HCl-Konzentrationen gewonnenen Lösungen mit 5- und 3wertigem Wolfram wurden unter Luftabschluß in Büretten gesaugt und dann in einen Kolben abgelassen, in welchem die Potentialmessungen erfolgten. Der Kolben hatte 4 seitlich angeordnete Ansätze für 2 Platin und 2 Kalomelelektroden. Diese konnten wahlweise untereinander zu einer Meßkette kombiniert werden.

Tabelle 1. *Potentiale von Wolfram(VI/V) und Wolfram(V/III) in salzsaurer Lösung*

Verhältnis $W^{VI} : W^{V}$	Potentiale in Volt bei einer Normalität der Salzsäure von			
	12,5	10,5	9,5	8,0
90:10	+ 0,42	+ 0,33	+ 0,31	+ 0,29
80:20	+ 0,39	+ 0,29	+ 0,27	+ 0,25
70:30	+ 0,37	+ 0,27	+ 0,24	+ 0,24
60:40	+ 0,37	+ 0,26	+ 0,23	+ 0,22
50:50	+ 0,36	+ 0,25	+ 0,22	+ 0,20
40:60	+ 0,36	+ 0,24	+ 0,22	+ 0,20
30:70	+ 0,35	+ 0,23	+ 0,20	+ 0,18
20:80	+ 0,33	+ 0,21	+ 0,19	+ 0,17
10:90	+ 0,31	+ 0,19	+ 0,17	+ 0,16
$W^{V} : W^{III}$	12,5	10,5	9,0	
90:10	+ 0,13	+ 0,07	+ 0,03	
80:20	+ 0,08	+ 0,03	− 0,00	
70:30	+ 0,06	+ 0,01	− 0,02	
60:40	+ 0,05	± 0,00	− 0,03	
50:50	+ 0,05	− 0,01	− 0,03	
40:60	+ 0,04	− 0,01	− 0,04	
30:70	+ 0,02	− 0,03	− 0,06	
20:80	+ 0,01	− 0,05	− 0,08	
10:90	− 0,02	− 0,08	− 0,11	

Um die Potentialverhältnisse zu erfassen, wie sie sich im Verlauf einer Reduktion tatsächlich ausbilden, vermieden wir eine nachträgliche Änderung der Säurekonzentration. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt und in Abb. 3 graphisch dargestellt. Bei Salzsäurekonzentrationen unterhalb 8,0 bzw. 9,0 normal können keine reproduzierbaren Potentialwerte mehr erhalten werden. Aus W^{VI}-Lösungen nämlich scheidet sich dann Wolframsäure ab, und 3wertiges Wolfram führt zu einem Belag von Wasserstoff auf der Platinindicatorelektrode. Die linke Kurvenschar der Abb. 3 bezieht sich auf Wolfram(VI/V)-, die rechte auf Wolfram(V/III)-Potentiale. Betrachtet man zwei Kurvenzüge für eine bestimmte Säurekonzentration im Zusammenhang, so läßt sich bei 100% Wolfram(V) ein ähnlicher Potentialabfall denken, wie er in den Potentialkurven der Abb. 1 und 2 zu erkennen ist. Der Verlauf der Kurven im einzelnen entspricht weitgehend der Nernstschen Gleichung; bei solchen Berechnungen wurden allerdings an Stelle der Aktivitäten die Totalkonzentrationen der einzelnen Wertigkeitsstufen eingesetzt. Als potentialbestimmend sehen wir folgende Vorgänge an:

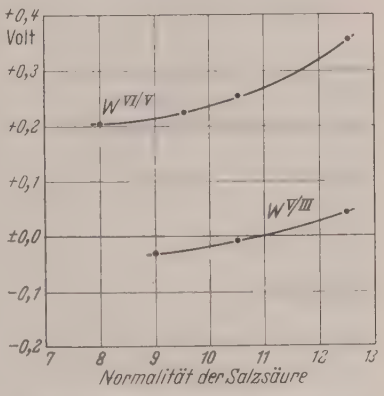


Abb. 4. Redoxpotentiale des Wolframs in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration ($W^{VI} : W^{V} = W^{V} : W^{III} = 1:1$).

$$[WO_2Cl_3]^- + e + 2H^+ + 2Cl^- = [WOCl_5]^{2-} + H_2O$$

$$2\,[WOCl_5]^{2-} + 4\,e + 4H^+ = [W_2Cl_9]^{3-} + 2H_2O + Cl^-$$

Der starke Einfluß der Acidität auf die Redoxpotentiale geht auch aus Abb. 4 hervor. Dort stehen höhere und niedrigere Wertigkeitsstufen im Verhältnis 1 : 1. Man sieht, daß die Potentiale mit zunehmender Säurekonzentration positiv werden, und zwar für die $W^{VI/V}$-Lösungen in stärkerem Maße als für die $W^{V/III}$-Lösungen. Beim Verdünnen solcher

Tabelle 2. *Redoxpotentiale des Wolframs in 10,5 n Salzsäure bei verschiedenen Totalkonzentrationen*

Wolframkonzentration g/l	1,048	2,062	4,192
$W^{VI/V}$ (1:1); Volt	+ 0,26	+ 0,26	+ 0,27
$W^{V/III}$ (1:1); Volt	− 0,01	− 0,01	− 0,01

stark sauren Mischungen nehmen die Potentiale negative Werte an. Wurden $W^{VI/V}$- bzw. $W^{V/III}$-Lösungen bei gleichen Konzentrationen für jeweils beide Wertigkeitsstufen mit Wasser versetzt, so sanken die

Potentiale entsprechend den Kurven der Abb. 4 ab. Auch durch einen Zusatz von Phosphorsäure wurden die Potentiale auf negative Werte herabgedrückt.

Wir untersuchten außerdem den Einfluß der Gesamtwolframkonzentration. Aus den Ergebnissen, die Tab. 2 enthält, wird ersichtlich, daß diese keinen wesentlichen Einfluß auf die Potentiale hat.

Zusammenfassung

Die kathodische Reduktion salzsaurer Wolfram(VI)-lösungen an Blei oder Quecksilberelektroden verläuft über die 5wertige Stufe bis zum 3wertigen Wolfram. Wolfram(IV) tritt nicht auf. Reine Lösungen von dreiwertigem Wolfram hatten stets eine grüne Farbe; nur bei niedrigen Wolframkonzentrationen trat ein gelbgrüner Farbton hervor. Eine Reduktion über die 3wertige Stufe hinaus konnte nicht festgestellt werden.

Mit elektrolytisch hergestellten Wolfram(V)- und Wolfram(III)-lösungen führten wir Potentialmessungen an den Systemen $W^{VI/V}$ und $W^{V/III}$ in konzentriert salzsauren Lösungen durch. Es zeigte sich ein starker Einfluß der Säurekonzentration auf die Potentialwerte.

Literatur

[1] Babko, A. K.: Bull. sci. Univ. Etat Kiev., Ser. chim.; vgl. Chem. Zbl. **1937, I**, 4400. — [2] Bernhardi-Grisson, R. F.: Diss. Berlin (1940). — [3] Cernichov, Y., u. V. G. Gorjušina: Chem. Abstr. **1946**, 1110. — [4] Collenberg, O., u. J. Baker: Z. Elektrochem. **30**, 230 (1924). — [5] Collenberg, O., u. A. Guthe: Z. anorg. allg. Chem. **136**, 252 (1924). — [6] Geyer, R., u. G. Henze: diese Z. **172**, 409 (1960). — [7] Hölzle, R., u. R. Geyer: Z. anorg. allg. Chem. **246**, 258 (1947). — [8] Leiser, H.: Z. Elektrochem. **13**, 690 (1907). — [9] Lingane, J. J., u. L. A. Small: J. Amer. chem. Soc. **71**, 973 (1949). — [10] Tourky, A. R., I. M. Issa u. A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 53 (1955). — [11] Treadwell, W. D., u. R. Nieriker: Helv. chim. Acta **24**, 1067 (1941).

Prof. Dr. R. Geyer, Halle (Saale), Neuwerk 7

Institute of Nuclear Sciences, Boris Kidrich, Belgrade (Yugoslavia)

A Titrimetric Determination of Uranium in Presence of Organic Solvents

By

U. Veereswara Rao

(Received July 1, 1960)

A rapid and accurate volumetric method for the determination of uranium, iron and vanadium in the presence of organic solvents usually employed in solvent extraction processes is described. The method proposed is quite simple, rapid and requires no complicated apparatus.

A simple and rapid volumetric method for the determination of uranium when small quantities of dissolved organic solvents are present is not reported so far. The increasing interest in the solvent extraction processes as means for the separation of uranium either from natural sources or from irradiated material requires a rapid, volumetric method for the determination of uranium, ferric iron and vanadium and other similar elements in presence of organic solvents. The usual method consists of destroying the organic matter by treatment with a mixture of nitric and perchloric acids and converting the nitrates to sulfates and later estimating the uranyl sulfate thus formed with permanganate after a prior reduction in Jone's or cadmium reductor. Even though many authors reported the estimation of uranium in organic solvent solutions directly, however, all their methods were confined to finding suitable reagents that can form miscible mixtures with the organic solvents and then finally determining the desired element either polarographically or spectrophotometrically. Recently, DIZDAR[1] has pointed out that small quantities of dissolved organic solvent in the aqueous extract do not exercise any significant influence on the accuracy of the colorimetric method proposed. Since all the above methods of analysis are always restricted to less than milligram quantities, it is necessary to find a rapid but accurate method for the analysis of larger quantities of uranium in the presence of dissolved organic impurities. GOPALA RAO[2] reported that among the available oxidizing agents, sodium vanadate has been extensively used for the estimation of uranium and iron in the presence of organic substances. In this investigation, an attempt was made to examine whether the above oxidizing agent can be successfully utilized for the macro and microvolumetric determination of uranium, ferric iron, vanadium(V). The vanadate has also the advantage that it is stable over long periods of time and that it can be used even in the presence of chlorides.

Experimental

Reagents. *Sodium Vanadate.* The requisite quantity of Merck's ammonium meta vanadate was weighed into a conical flask. Distilled water was added together with a slight excess of solid sodium carbonate and the solution was boiled until ammonia was completely driven off. The resulting solution of sodium vanadate was transferred to a measuring flask and made up to the mark. The normality of the solution thus obtained was checked with standard permanganate solution as well as a Mohr's salt solution.

Diphenylbenzidine. A 0.1% solution of diphenylbenzidine (m.p. 140—141° C) in conc. sulfuric acid was used throughout. Fresh solutions were prepared each day.

Uranyl Sulfate. Suitable quantity of reagent grade uranyl nitrate was dissolved in water and the solution was repeatedly evaporated with conc. sulfuric acid till no more nitrous fumes evolved. The solution was standardized with standard permanganate as well as sodium vanadate.

Ferric Sulfate. Merck pro analisi ferric sulfate was dissolved in 0.1 N sulfuric acid and the same solution was used throughout. Sodium vanadate was prepared in

the manner described above. Commercially available organic solvents were used as such without further purification.

Preliminary experiments were carried out to observe the effect of time of contact on the reaction between vanadate and the solvent under investigation.

2 ml of sodium vanadate solution was pipetted into an Erlenmeyer flask fitted with a ground in stopper. Sufficient 10 M acid (sulfuric or hydrochloric but not nitric acid) was added to give an overall acidity of 1 M or 5 M when diluted to 50 ml as indicated in the table, followed by 2 ml of the solvent. The total volume was always 50 ml. The vanadate remaining in the solution was estimated by a titration with a standard Mohr's salt solution.

The observations were recorded in Table 1.

Table 1. *2 ml of the vanadate solution containing 0.425 mmoles + 2 ml of the solvent + acid to give the acidity mentioned below + water to 50 ml*

Name of the Solvent	Overall acidity M	Time of contact in hours	Vanadate taken in mmoles	Vanadate found in mmoles	Remarks
1. Tributyl-	1	7	0.425	0.425	no reduction
phosphate	5	7	0.425	0.335	no reduction
2. Ethylester	1	30	0.425	0.460	induced
	5	30	0.425	0.675	reaction
3. Butylether	1	30	0.425	0.275	reduction
	5	30	0.425	—	
4. Butylacetate	1	7	0.425	0.425	no reduction
	5	7	0.425	0.425	no reduction
5. Ethylacetate	1	30	0.425	0.425	no reduction
	5	30	0.425	0.425	no reduction
6. Amylalcohol	1	7	0.425	0.425	no reduction
	5	7	0.425	0.345	reduction
7. Hexone	1	7	0.425	0.425	no reduction
	5	7	0.425	0.250	reduced
8. Acetylacetone	1	30	0.425	0.001	rapid
	5	30	0.425	—	reaction
9. 10% DDPA	1	7	0.425	0.425	no reaction
in kerosene	5	7	0.425	0.425	no reaction

From the Table 1 it is evident that there is practically no reaction between most of the solvents and the vanadate even after many hours of contact at low acid concentrations. Acetylacetone and dibutylether are the only exceptions. At higher acid concentrations, however, there is considerable reaction. This may be attributed to the fact that at higher acid concentrations the oxidation potential of the vanadate increases

from 1.02 to 1.3 volts vs. S.C.E. as reported by WILLARD and MANALO[5]. As higher acidities can be suitably diluted to the required normality the danger of oxidation of the organic solvent and subsequent change in the titre does not arise in the present case. Parallel experiments carried out under similar conditions with permanganate and dichromate have shown that both oxidants react immediately with the organic solvents. Hence, they cannot be used for the direct volumetric determination.

The possibility for the existence of an induced reaction was investigated in the following way:

Aliquot portions of U^{4+} and Fe^{2+} (obtained after reducing the corresponding compounds at the higher oxidation level in a cadmium reductor) were taken in Erlenmeyer flasks. Varying amounts of the organic solvents e.g. tributylphosphate,

Table 2. *Uranium solution + x ml of the solvent + 5 ml of 10 M H_2SO_4 + water to make up to 50 ml*

Name of the solvent	Volume of the solvent ml	Amount of uranium taken g	Amount of uranium found g
30% Tributylphosphate	0.5	0.1380	0.1382
	1.0	0.1380	0.1381
	1.5	0.1380	0.1379
	2.0	0.1380	0.1380
Methylisobutylketone	0.5	0.1380	0.1381
	1.0	0.1380	0.1383
	1.5	0.1380	0.1380
	2.0	0.1380	0.1381
Ethylacetate	0.5	0.1380	0.1380
	1.0	0.1380	0.1380
	1.5	01.380	0.1380
	2.0	0.1380	0.1380
Dodecylphosphoric acid in kerosene	0.5	0.1380	0.1378
	1.0	0.1380	0.1382
	1.5	0.1380	0.1384
	2.0	0.1380	0.1380

methylisobutyl ketone, ethylacetate, dodecyl phosphoric acid in kerosene were added and the acidity was adjusted to be about 1 M and the solutions were titrated with a standard solution of vanadate as recommended by PANDURANGA RAO[4]. Practically no difference in the titre values was observed indicating the absence of an induced reaction.

The results obtained are given in Table 2. The same effect was noticed in the case of ferrous sulfate also.

In another set of experiments the amounts of uranium and ferrous were varied keeping the quantity of one of the above solvents (30% TBP) constant. In this case also, practically no difference in the titre values was observed as is evident from Table 3.

The validity of the above method was further tested by a direct application to an extraction process.

Uranyl sulfate was extracted by various solvents using sodium chloride as the salting out agent[3]. Uranium was reextracted from an aliquot of the organic phase and then divided into two parts. A portion was directly determined by titration after reduction with vanadate and the other was evaporated to dryness and the

Table 3. *2 ml of the solvent + x g of uranium or iron salt + 5 ml 10 M H_2SO_4 + water to 30 ml*

Solvent taken	Amount of iron taken g	Amount of uranium taken g	Amount of iron found g	Amount of uranium found g	Difference g
30% Tributyl-phosphate	0.1000	—	0.1004	—	+ 0.0004
	0.2000		0.2000		0.0000
	0.3000		0.3012		+ 0.0012
	—	0.1380	—	0.1383	+ 0.0003
	—	0.2760	—	0.2761	+ 0.0001
	—	0.4140	—	0.4140	0.0000

organic matter destroyed and finally converted into the form of either sulfate or chloride. The solution thus obtained was reduced in a cadmium reductor, and the U^{4+} formed after aeration was determined by a titration with standard vanadate.

The comparative data is given in Table 4.

Table 4

Name of the solvent	Amount of uranium taken for direct titration in the presence of the dissolved organic solvent (a)	Amount of uranium taken where the organic matter was destroyed (b)	Amount found (a)	Amount found (b)	Difference (a)	Difference (b)
30% Tributyl-phosphate	0.0600	0.0600	0.0601	0.0600	+ 0.0001	0.0000
Ethylacetate	0.0750	0.0750	0.0752	0.0750	+ 0.0002	0.0000
10% Dodecyl-phosphoric acid	0.0432	0.0432	0.04322	0.04321	+ 0.00001	+ 0.00002

Very little difference due to experimental error was observed when ferric salts were treated and estimated in the same way as for uranium.

From the above results, it can be concluded that using sodium vanadate as the oxidizing agent, macro quantities of uranium and ferric iron may be determined accurately even in the presence of most of the organic solvents employed in usual practice.

Since vanadate can always be determined indirectly through its reaction with ferrous salts, an attempt was made to estimate vanadium also by this sodium vanadate method.

Aliquot portions of vanadium were pipetted out and to them a known excess of ferrous sulfate solution was added followed by various amounts of organic solvent. The ferrous sulfate left unreacted was determined by titration with standard vanadate solution.

The data were presented in Table 5.

All the foregone observations lead us to conclude that the estimation of those cations which can be reduced to lower oxidation state by cadmium reductor and later oxidized by vanadate can be carried out in the

Table 5. *5 ml 0.1 N sodium vanadate + 10 ml 0.1 N ferrous sulfate solution + x ml of the organic solvent + 5 ml 10 M H_2SO_4 + water to 50 ml*

Name of the solvent	Amount of vanadate taken g	Amount of vanadate found g	Difference g
30% Tributylphosphate in kerosene	0.02520	0.02524	+ 0.00004
Ethylacetate	0.02520	0.02522	+ 0.00002
10% Dodecylphosphoric acid in kerosene	0.02520	0.02521	+ 0.00001
Methylisobutylketone	0.02520	0.02520	0.00000

presence of organic solvents provided that the acid concentration at the time of titration is not very high. The possibility for the existence of any eventual induced reaction was also explored but it was found that under the experimental conditions, there was no such effect.

Recommended Procedure. The acidity of the solution containing the reduced cation was adjusted to be 1.0 M and titrated with a standard solution of sodium vanadate using diphenylbenzidine as the indicator. 2 ml of 10% oxalic acid should be added to obtain better color change towards the endpoint. Nitrates should not be present in the solution.

Acknowledgment. Thanks are due to the authorities of the Institute of Nuclear Sciences, Boris Kidrich for the award of a scholarship to work in the Institute.

The author feels highly indebted to Professor Pavle Savić for the encouragement he has given.

References

[1] Dizdar, Z. I., and I. D. Obrenović: Analyst **83**, 177 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 287 (1959). — [2] Rao, G. Gopala: Current. Sci. **13**, 180 (1956). — [3] Rao, U. Veereswara: Bull. Inst. Nucl. Sci., Boris Kidrich (Belgrade) **8**, 75 (1958). — [4] Rao, V. Panduranga, B. V. S. R. Murty and Rao G. Gopala: Z. analyt. Chem. **147**, 161 (1955). — [5] Willard, H. H., and G. D. Manalo: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 462 (1947).

U. Veereswara Rao, Florida State University, Tallahassee, Florida (USA)

Atomic Energy Establishment, Cairo

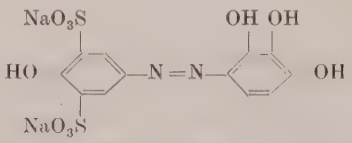
Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis

II. A Selective Complexometric Indicator for Thorium*

By
M. R. Zaki and K. Shakir

(Received July 15, 1960)

As reported in Part I [1], Eliamina Blue FFL was found to be one of the most sensitive internal indicators in the complexometric titration of micro- and semimicroamounts of thorium. However, this method is handicaped by a number of interfering elements, a fact which led us to try another azo-dye. Chrom red brown 5 RD, provided from Bayer Company, was investigated and found to be a highly selective and sensitive indicator for thorium determination in solutions free from zirconium and iron; moreover it served to determine with an equal accuracy micro- as well as macroamounts. The dye is easily soluble in water and has the following structural formula:



The present work is concerned with the conditions recommended in undertaking such titration as p_H value of the solution, dilution, temperature, concentration of the dye etc.

Reagents and Solutions

1. Different dilutions of both standard thorium nitrate and EDTA solutions were prepared in a similar way as described before [1].

2. The chrom red brown 5 RD should be freshly prepared. 0.1 g of the solid dye was dissolved in redistilled water, filtered if necessary and then made up to 100 ml with redistilled water.

3. A series of solutions or mixtures of 0.2 M acetic acid and sodium acetate solutions were prepared. Their p_H values were adjusted on a p_H-meter (Lange model VI) to 2, 2.5, 3, 3.5 and 4. Alternately dilute ammonium hydroxide and nitric acid solutions were added dropwise for p_H control.

4. Solutions of the following cations of known molarities were prepared: Sn^{4+}, As^{5+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ce^{4+}, U^{6+}, Zr^{4+}, Ca, Pb^{2+}, Cd, Cu^{2+}, Na, K, Co, Ni, Al and Cr^{6+}.

* Part I: Zaki, M. R., and K. Shakir: Z. analyt. Chem. **174**, 274 (1960).

Results and Discussion

Effect of p_H Value. The effect of the p_H of the thorium solution on the sharpness of the end-point was investigated both in nitric acid-ammonium hydroxide and acetic-acetate mixtures in the range 2—4.

Table 1

p_H	Medium	mg Th/10 ml		% Error
		present	found	
2	Nitric acid-ammonium hydroxide	11.544	11.312	— 2.0
	Acetic acid-sodium acetate	11.544	11.659	+ 1
2.5	Nitric acid-ammonium hydroxide	1.154	1.154	0
	Acetic acid-sodium acetate	1.154	1.154	0
3	Nitric acid-ammonium hydroxide	23.088	23.088	0
	Acetic acid-sodium acetate	23.088	23.088	0
3.5	Nitric acid-ammonium hydroxide	0.577	0.577	0
	Acetic acid-sodium acetate	0.577	0.577	0
4	Nitric acid-ammonium hydroxide	4.617	4.594	— 0.5
	Acetic acid-sodium acetate	4.617	4.617	0

Although concordant results were obtained in both previously mentioned media (Table 1), yet the colour change at the endpoint was more sharp and abrupt in the first alternative.

On varying the p_H value of the thorium solution, it was noticed that below 2.5 the wine-red thorium-dye complex became rather pale and hence difficultly detectable at the end-point on its change to yellow, while above p_H 3.5 it precipitated partially, although the precipitate did not affect the results, as it dissolved easily on EDTA addition. The recommended p_H range of titration seems therefore to lie between 2.5 and 3.5. The colour change at the end-point from wine-red to yellow was more pronounced than in case of Eliamina Blue FFL when it passes from rose to blue.

Table 2

ml of 0.1% Dye solution	mg Th/10 ml		% Error
	present	found	
2	1.154	1.176	+ 1.9
1.5	1.154	1.154	0
1	1.154	1.154	0
0.5	1.154	1.142	- 1.0
0.25	1.154	1.165	+ 0.9

Effect of the Concentration of the Dye. Various quantities of 0.1% dye solution were tried with 10 ml buffered thorium solution (p_H 3) containing 1.154 mg Th in order to find out the optimum concentration which produced a sudden, sharp, accurate and clear end-point. It was found that 1 ml of the dye solution per 10 ml of thorium buffered solution was the most suitable dye concentration (Table 2).

Effect of Temperature. Heating the thorium buffered solution to 70–80° C just before titration was found to be of no effect; a fact which enabled us to carry out titration at room temperature.

Effect of Dilution. As reported in Part I, it was rather difficult on using Eliamina Blue FFL as indicator to titrate more than 20 mg thorium per 10 ml buffered aliquot as the colour change at the end-point was insufficiently distinct. With chrom red brown 5 RD it was easy to titrate up to 200 mg thorium per 10 ml aliquot in the p_H range 2.5—3.5. With low thorium concentration (below 200 μg thorium per 10 ml buffered aliquot) the colour of the thorium-dye complex was too pale and hence no sharp colour change at the end-point could be sufficiently detected; a fact which rendered this method preferentially applicable to a semimicro scale. Results obtained are shown in Table 3.

Table 3

mg Th/10 ml buffered aliquot		% Error
present	found	
184.704	183.960	0.4
23.088	23.088	0
11.544	11.659	+ 1
4.617	4.617	0
2.308	2.308	0
0.577	0.577	0
0.230	0.230	0

Effect of Foreign Cations. All the examined cations were found to have no pronounced effect on thorium determination except ferri, ferro and zirconium ions. Table 4 shows the optimal permissible amount of a foreign cation with a certain amount of thorium ion per 10 ml aliquot and the corresponding error in determination. Trials were carried out to test the effect of some masking agents on the forementioned interfering ions.

Table 4

Cation	mg Cation per 10 ml	p_H	mg Th/10 ml		% Error
			present	found	
Sn^{4+}	5.93	3.0	2.308	2.308	0
As^{5+}	3.74	3.0	2.308	2.308	0
Mn^{2+}	0.549	2.5	2.308	2.320	+ 0.5
Ce^{4+}	4.2	3.0	2.308	2.308	0
U^{6+}	2.0	3.0	2.308	2.308	0
Ca	4.0	3.0	2.308	2.308	0
Pb^{2+}	2.07	2.5	2.308	2.344	+ 1.5
Cd	0.562	3.0	2.308	2.308	0
Cu^{2+}	1.9	2.5	2.308	2.320	+ 0.5
Na	22.997	3.0	2.308	2.308	0
K	19.548	3.0	2.308	2.308	0
Co	1.178	2.5	2.308	2.308	0
Ni	0.58	2.5	2.308	2.390	+ 3.5
Al	2.7	3.0	2.308	2.308	0
Cr^{6+}	2.6	3.0	2.308	2.308	0

In case of ferric ion, although ascorbic acid was found to be of low effect in solutions of p_H value high than 2.5, yet more precise results were obtained below 2.5; again the colour change at the end-point at such low p_H was difficultly detected as stated before. Hydroxylamine hydrochloride was found to behave similarly as ascorbic acid. Both previously mentioned masking agents have a reducing action on ferric ion, a fact confirming the further interference of ferrous ion in thorium determination. The complexing action of thioglycollic acid on iron was also tried. Low results were encountered above p_H 2.5. This is probably attributed to the formation of partially stable thorium thioglycollate complex even in presence of EDTA which slowly dissociates on long standing. At low p_H values, namely below 2.5, owing to the instability of thorium thioglycollate complex, the results of titration were more or less satisfactory although it was still difficult to detect the end-point.

For the masking of zirconium tartaric acid was found to mask simultaneously thorium. It is advisable therefore, to separate ferri, ferro and zirconium ions from the solution in which thorium is to be determined.

Procedure

A certain weight of the ore or the mineral containing thorium to be determined is opened by one of the usual suitable methods, dried, dissolved in few ml of concentrated nitric acid and filtered. The residue is then washed several times with dilute nitric acid. Ferri and zirconium ions are separated from the filtrate and washings by any adequate method. The solution –after separation of iron and zirconium –is brought up to volume with redistilled water. An aliquot containing not less than 200 μg is pipetted out in a conical flask and buffered with few ml of acetic-acetate mixture (p_H 2.5—3.5) to bring the volume to about 10 ml. 1 ml of 0.1% freshly prepared dye solution is then added. The solution is titrated against EDTA solution of suitable concentration.

Summary

Chrom red brown 5RD was used as an indicator for complexometric titration of thorium. The change in the colour at the end-point was from wine-red to yellow. It is recommended that the thorium buffered aliquot should not contain less then 200 μg thorium per 10 ml for a precise estimation. A range of p_H from 2.5 to 3.5 has been found satisfactory for such a titration. Ferri, ferro and zirconium ions interfere; they should be separated beforehand.

Reference

[1] Zaki, M. R., and K. Shakir: Z. analyt. Chem. **174**, 274 (1960).

Dr. M. R. Zaki, Atomic Energy Establishment, Nuclear Chemistry Department, Dokki-Cairo (Egypt, UAR)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Reaktion nach W. Hoepfner[1] auf Chlorogensäure ist nach R. Diaz Blasco, A. di Menza und L. N. Pizzorno[2] weder für die Chlorogensäure noch für Tannine spezifisch, sondern spricht allgemein auf Verbindungen an, die *freie o-Diphenolgruppen* besitzen. Die Reaktion gelingt auch, wenn blockierte o-Phenolgruppen durch Hydrolyse freigelegt werden. *Ausführung.* 5 ml der zu untersuchenden Lösung werden in einem Reagensglas mit 1 ml 10%iger Kalium- oder Natriumnitritlösung und 1 ml 10%iger Essigsäure versetzt, 15 sec geschüttelt und *schnell* mit 1 ml 30%iger Natronlauge versetzt. Es entsteht eine karminrote Färbung, die für mehrere Stunden stabil ist. Die schnelle Zugabe von Lauge ist nötig, um die Bildung von Stickstoffdioxyd zu vermeiden. Es werden folgende Grenzkonzentrationen und Nachweisgrenzen angegeben: *Brenzcatechin* 1:2000000; 2,5 µg. *Adrenalin* 1:600000; 8,3 µg. *Protocatechusäure* 1:500000; 10,0 µg. *Chlorogensäure* 1:300000; 16,6 µg. *Apomorphin* 1:200000; 25,0 µg. Die Hoepfner-Reaktion ist spezifischer als die nach J. Sevilla und A. Di Menza[3], die auf der Reaktion mit Ammoniummetavanadat in schwefelsaurer Lösung beruht und eine rotviolette Färbung ergibt.

[1] Chemiker-Ztg. **56**, 991 (1932); vgl. diese Z. **94**, 300 (1933). — [2] Rev. farmacéutica (B. Aires) **101**, 105–108 (1959). [3] Rev. Asoc. bioquím. argent. **53**, 17 (1947). Irmgard Pfitzer

Bei der Polarographie von schwefeldioxyd- und sauerstoffhaltigen Fruchtsäften und Mosten in Pufferlösung vom p_H-Wert 3,0–4,5 sind die Reduktionsstufen zwar gut getrennt, ihre Höhe ist aber, wie C. F. Timberlake[1] feststellte, voneinander in dem Sinn abhängig, daß die Schwefeldioxydstufe bei Gegenwart von Sauerstoff viel niedriger ausfällt als in der sauerstofffreien Lösung mit gleichem Schwefeldioxydgehalt. Die Erniedrigung der Schwefeldioxydstufenhöhe wächst eindeutig mit dem Sauerstoffgehalt. Die Abweichung wird zurückgeführt auf eine Reaktion des Schwefeldioxyds mit durch Reduktion des Sauerstoffs entstandenem Wasserstoffperoxyd in der Diffusionsschicht.

[1] Analyst **84**, 570 (1959). Res. Station Long Ashton, Bristol (England). K. Cruse

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Trockengemüsen und anderen Lebensmitteln haben H. Zonneveld und A. Meyer[1] eine Modifikation des Verfahrens von G. W. Monier-Williams[2] ausgearbeitet. Hierbei wird die schweflige Säure durch Kochen mit verd. Salzsäure aus dem Material vertrieben und in eine H_2O_2-Lösung eingebracht. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Natronlauge und Bromphenolblau als Indicator titriert. Im Vergleich mit anderen Methoden destilliert bei diesem Verfahren eine Mindestmenge an störenden Verbindungen über und die SO_2-Verluste sind sehr gering. — *Arbeitsvorschrift.* Es wird eine Apparatur verwendet, die weitgehend der von J. F. Reith und J. J. L. Willems[3] beschriebenen entspricht (nur wird statt CO_2 ein N_2-Strom verwendet). Die Vorlage wird mit 12,5 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und einigen Tropfen Bromphenolblaulösung (100 mg in 100 ml 20%igem Alkohol) beschickt. In den Kolben kommen

275 ml dest. Wasser, 50 ml 4 n Salzsäure und einige Glasperlen. Wasserkühlung, Stickstoffstrom (30—35 Blasen/min in der Vorlage) und Heizflamme werden angestellt. Nachdem die Salzsäure siedet, wird die in einer SO_2-freien Gelatinekapsel abgewogene Substanz durch den Schliff in den Kolben gebracht. Dieser wird umgeschwenkt, bis die Probe entweder verteilt oder gelöst ist. (Zur Verhinderung von Klumpenbildung wird der Inhalt der Kapsel kurz vor dem Einbringen mit 96%igem Alkohol befeuchtet.) Es wird 1 Std auf starker Flamme im Stickstoffstrom gekocht. Dann wird die Vorlage gelöst, Gas-, Wasser- und Stickstoffzufuhr abgestellt und der Inhalt der Vorlage quantitativ in einen Weithals-Erlenmeyer übergeführt und auf etwa 75 ml aufgefüllt. Nach Zugabe einiger Tropfen Bromphenolblaulösung wird mit 0,1 n Natronlauge aus einer Mikrobürette bis zum Farbumschlag nach Violettblau titriert. Der Gehalt an schwefliger Säure ergibt sich nach $(3200 \cdot a)/p$ = mg SO_2/kg oder Liter, wobei a die ml 0,1 n Lauge und p die angewandte Substanzmenge in Gramm oder Milliliter bedeuten. Produkte wie getrocknete *Kohlarten, Zwiebeln* und *Porree* liefern während der Destillation *störende Stoffe*. In diesem Fall müssen die 275 ml Wasser durch eine Mischung von 225 ml Methanol und 50 ml Wasser ersetzt werden. Bei Produkten, die während der Destillation keine störenden Stoffe bilden (was durch Ausführung einer Analyse der ungeschwefelten Produkte festgestellt wird) kann an die oben beschriebene alkalimetrische Titration noch die komplexometrische Titration nach Reith und Willems[3] angeschlossen werden.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **111**, 198—207 (1960). Inst. f. Aufbewahrg. u. Verwertg. von Gartenbauerzeugnissen, Wageningen (Holland). — [2] Reports on Public Health and Medical Subjects Nr. 43, Brit. Ministry of Health 1927. — [3] Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **108**, 270 (1958); vgl. diese Z. **168**, 292 (1959). R. Ellmer

Zur quantitativen Bestimmung von Nickel in Speisefetten zieht V. P. Golendeev[1] die Fällungschromatographie heran: Die Trennsäule (∅ 7 mm, Länge 100 mm, mit ausgezogenem Ende: ∅ 1—1,5 mm, 50 mm lang) wird 25 mm hoch mit Silicagel gefüllt und auf einen 2-Halskolben gesetzt, welcher mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Die ganze Apparatur wird in einem Trockenschrank auf 90—100° C erwärmt. Vor Beginn der Analyse wird die Säulenfüllung mit 1 ml einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Butanol behandelt und das Lösungsmittel abgepumpt. 1 g der Fettprobe wird unter Erwärmen in 1 ml n-Butanol gelöst (Schmalz unter Zusatz von 1 ml Pflanzenöl). Diese Lösung wird auf die Kolonne gegeben und bei 90—100° C mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Tr. je Minute durchgesaugt. Zur Entfernung von Fettresten saugt man durch die (durch einen Luftstrom auf etwa 50° C abgekühlte) Kolonne 3—4 mal 1 ml Chloroform und dann 1 ml Äther. Verbleibende Ätherspuren werden durch Nachwaschen mit 0,5 ml Äthanol entfernt. Dann läßt man langsam (ohne Vakuum) 1 ml einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim durch die Säule laufen. Vorhandenes Nickel ergibt in der Säule eine rote Zone, aus deren Farbtiefe und -breite an Hand von Eichproben der Gehalt an Nickel in der Fettprobe ermittelt werden kann. Es läßt sich so noch Nickel bis zu 1 mg/kg Fett bestimmen.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 2589—2592 (1959) [Russisch]. Polytechn. Inst., Gorki, (UdSSR). H. Wunderlich

Bei der Elektrophorese von Weizenkleber geht H. Zentner[1] folgendermaßen vor: 20 g Feuchtkleber werden in einem Mixgerät in 150 ml 0,01 m Milchsäure dispergiert und dann zentrifugiert. Zur Elektrophorese dient ein Gerät eigener Konstruktion (Spannung 1340 V, Stromstärke 16 Milliamp.; Papier Whatman

31 ET, 61×41 cm; 0,01 m Milchsäure als Elektrolyt). Die zentrifugierte Dispersion wird kontinuierlich mit einer automatischen Glasbürette aufgetragen mit einer Geschwindigkeit von 0,06 ml/Std. Aufgefangen wird an 24 verschiedenen Punkten. Nach Beendigung der Elektrophorese, 58 Std nach Beginn des Auftragens, wird das Papier getrocknet und mit Bromphenolblau angefärbt. Der Proteingehalt der einzelnen Fraktionen wird nach KJELDAHL bestimmt. Das angefärbte Papier zeigt 7 Fraktionen. Fraktion 2, die Hauptfraktion, ist ein Lipoproteid und kann auch mit Oil Red O angefärbt werden.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 317—318. Bread Res. Inst., Sydney (Australien).
L. ACKER

Bei der amperometrischen Titration von Thiolgruppen in Mehl und in Gluten mit Quecksilber(II)-nitrat oder Silbernitrat werden auch bei gleichem p_H-Wert *von der verwendeten Pufferlösung abhängige Thiolgehalte* bestimmt, wie A. H. BLOKSMA[1] bei Versuchen mit insgesamt 18 verschiedenen Puffersystemen festgestellt hat, bei denen stets die gleiche Probe analysiert wurde (2—4 g Mehl bzw. 0,25—1,0 g Gluten in 100 ml, die Titration mit Quecksilbernitrat stets bei einem Potential der Platinelektrode von —0,15 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, bei Verwendung von Silbernitrat bei —0,10 V in sauren oder schwach alkalischen, bei —0,15 V in stark alkalischen Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan-Pufferlösungen, bei —0,30 V in Ammoniakpufferlösungen) und bei denen die mittlere Abweichung der Resultate für Befunde zwischen 0,36 und 0,94 Thiolgruppen je N-Atom bei 0,006—0,10 lag. Nach eingehender Erörterung der Resultate wird in gesonderten Versuchen (durch Zusatz von p-Chlorquecksilber(II)-benzoesäure zur Blockierung der Thiolgruppen, durch Beobachtung der Einwirkung eines Silbernitratüberschusses und des Abfalls des Diffusionsstroms mit der Zeit) eindeutig festgestellt, daß die Titrationsreaktion dennoch spezifisch ist, daß die niedrigen Befunde in verschiedenen Medien aber auf eine Reaktionshemmung der Thiolgruppen in diesen Medien zurückzuführen ist.

[1] Cereal Chem. **36**, 357—368 (1959). Inst. Getreide, Mehl u. Brot T. N. O., Wageningen (Niederlande).
K. CRUSE

Vitamine. *Bei der Vitamin B_6-Bestimmung in Milchprodukten* nach dem *Plattentest mit Saccharomyces carlsbergensis* unter Verwendung des Nährbodens von L. ATKIN, A. S. SCHULTZ und C. N. FREY[1] hat A. ZOET[2] beobachtet, daß beim Neutralisieren und anschließenden Filtrieren der Hydrolysate Verluste an Vitamin B_6 durch Adsorption an dem ausfallenden Calciumphosphat eintreten. Er empfiehlt daher, das Hydrolysat noch sauer aufzutragen. Dabei treten lediglich in der unmittelbaren Umgebung der Auftragsstelle Wachstumshemmungen durch die Säure ein, in der weiteren Entfernung wirkt sich dann die Pufferkapazität des Citratmilieus aus.

[1] Arch. Biochem. **1**, 9 (1943). — [2] Ned. Melk-Zuivelt. **13**, 306—316 (1959). Vereinigte Kondensmilchfabriken „Friesland", Leuwarden (Niederlande).
L. ACKER

Die spektrophotometrische Bestimmung von α-Tocopherol nach G. LAMBERTSEN und O. R. BRAEKKAN[1] schließt folgende Operationen ein: Verseifung der Probe und Extraktion des Unverseifbaren, Adsorptionschromatographie mit anschließender Papierchromatographie der maßgeblichen Fraktion, Isolierung von α-Tocopherol und Messung der Extinktion. — *Arbeitsweise.* Die Probe (mit etwa 0,5 mg α-Tocopherol) wird im siedenden Wasserbad mit je 3 ml 60%iger wäßriger Kalilauge (w/w) und 5%iger alkoholischer Pyrogallollösung sowie 25 ml Äthanol (über $KMnO_4$ und NaOH dest.) 20 min gekocht. Falls hierfür mehr als 3 g Öl erforderlich

sein sollten, verarbeite man die Probe in mehreren Anteilen und vereinige die Lösungen später. Nach Zugabe von 50 ml Wasser extrahiert man das Unverseifbare mit 50 und dann 3 mal mit je 20 ml Äther. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml und 4 mal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Man dampft auf dem Wasserbad unter vermindertem Druck ein, löst den Rückstand in wenigen Millilitern Petroläther (KP 60—80° C) und bringt die Lösung auf eine 20 cm lange Säule aus Al_2O_3 („nach Brockmann"; vor Gebrauch mit 6% Wasser wenigstens 15 min schütteln). Man entwickelt mit 50 ml Petroläther und eluiert die α-Tocopherolfraktion mit Petroläther, der 4, erforderlichenfalls bis zu 6% Äther enthält. Man sammelt in 10 ml-Fraktionen in kalibrierten Gefäßen und prüft auf die Anwesenheit von α-Tocopherol mit Tüpfelreaktionen, die man mit jeweils 0,25 ml der einzelnen Fraktionen nach dem Eindampfen auf einer Tüpfelplatte mit je 1 Tr. einer 0,2%igen alkoholischen $FeCl_3$-Lösung und einer 0,5%igen alkoholischen 2,2-Dipyridyllösung ausführt. Das α-Tocopherol sollte in 2—5 Fraktionen enthalten sein und zwischen den Fraktionen mit den andern Tocopherolen sollte sich wenigstens eine Leerfraktion befinden. Etwa gleichzeitig vorhandenes Vitamin A sollte sich nach der Elution von α-Tocopherol 5 cm oberhalb des Säulenendes befinden. Von den α-positiven Fraktionen werden jeweils 8 ml entnommen und zusammen bei vermindertem Druck eingedampft; der Rückstand wird in 2 ml Aceton gelöst. Für die Papierchromatographie ist eine flache Schale aus rostfreiem Stahl vorgesehen, die mit einer Glasplatte bedeckt wird und in der die Papierstreifen aus Whatman 3 MM (15 × 300 mm) waagerecht angebracht werden. Die Streifen werden mit Äthanol mehrmals gewaschen und nach dem Trocknen in eine Lösung von Squalan (10%ige Lösung von 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan oder auch Paraffinöl in Petroläther) getaucht. Die Streifen werden nach Verflüchtigen des Lösungsmittels in die Schale eingelegt, die Luft wird durch Stickstoff verdrängt. Durch Öffnungen in der Glasplatte wird die acetonische Lösung auf die Streifen in Anteilen von 0,1—0,5 ml (100 μg) aufgebracht. Das Aceton wird durch den Stickstoffstrom zum Verdampfen gebracht. Im Gefäß soll sich gleichzeitig ein Blindstreifen und ein Streifen zur Farbentwicklung befinden. Dann wird das Fließmittel eingefüllt und die Glasplatte mit Cellulosestreifen abgedichtet. Die Fließmittelfront soll sich in 4 Std etwa 15—20 cm bewegen. Dann nimmt man die Papierstreifen heraus und macht auf einem Streifen mit $FeCl_3$ und Dipyridyl sichtbar. Die den α-Tocopherolflecken enthaltenden Teile der andern Papierstreifen werden herausgeschnitten, in Streifen von etwa 1 mm Breite unterteilt und in einem Zentrifugenglas mit 4 ml Äthanol 5 min geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren gibt man die klare Lösung in 1 cm-Quarzküvetten. Zur Berechnung dienen die Extinktionen bei 280, 292 und 301 nm. Die korrigierte Extinktion ergibt sich zu $E_{corr} = 2{,}778\ E_{292} - (1{,}552\ E_{280} + 1{,}626\ E_{301})$. Nach Division durch die Extinktionen des Standards erhält man den α-Tocopherolgehalt der Probe.

[1] Analyst **84**, 706—711 (1959). Fisheries Res. Inst., Bergen (Norwegen).

L. Acker

Die colorimetrische Bestimmung der Benzoesäure nach P. Spanyar, E. Kevei und M. Kiszel[1] haben H. Hadorn und F. H. Doevelaar[2] überprüft. Nach diesem Verfahren wird die aus dem *Lebensmittel* extrahierte Benzoesäure nitriert. Die Nitrierungsprodukte werden in Aceton-Alkohol übergeführt und mit Natronlauge versetzt, worauf sich innerhalb von 30 min eine Violettfärbung zeigt, die dann photometrisch ausgewertet wird. Verff. finden, daß zwar die Farbreaktion gut reproduzierbar ist, dagegen nicht die Nitrierungsreaktion, da Nitrierungsprodukte von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. Die Fehler können daher mehr als ± 10% ausmachen. Die Verff. halten das Verfahren nur dort für geeignet, wo geringe und außerdem ungenügend gereinigte Mengen an extrahierter Benzoesäure

eine Bestimmung über eine für Benzoesäure spezifische Reaktion erfordern. In allen andern Fällen empfehlen sie die von H. Hadorn[3] ausgearbeitete Methode, die auf einer Extraktion mit Chloroform und anschließender Titration beruht.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 118 (1958); vgl. diese Z. **164**, 283 (1958). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 435–445 (1959). Lab. VSK Basel (Schweiz). — [3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **42**, 226 (1951); vgl. diese Z. **137**, 49 (1952/53). L. Acker

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von 15 Lebensmittelfarbstoffen, die B. Koether[1] angibt, beruht auf der Messung der Extinktion bei den Wellenlängen 405, 578 und 644 nm. Die Angabe der spezifischen Extinktionen bei diesen Wellenlängen macht eine Eichkurve überflüssig. Im Hinblick auf die p_H-Abhängigkeit der Extinktionen ist in gepufferten Lösungen zu messen. Unter gewissen Einschränkungen erlaubt die angegebene Methode, mehrere Farbstoffe nebeneinander zu bestimmen. Zur Isolierung der Farbstoffe ist die Wollfadentechnik nicht geeignet, da manche Farbstoffe sich nicht quantitativ ablösen lassen oder verändert werden. Die Farbstoffe werden aus ihrer Lösung in 70%igem Alkohol an saurem Al_2O_3 (Woelm) adsorbiert. Die Elution mit Pufferlösung von p_H 4,25 verläuft quantitativ. Die Adsorptions- und Elutionsverhältnisse können sich durch Begleitstoffe aus Lebensmitteln erheblich ändern.

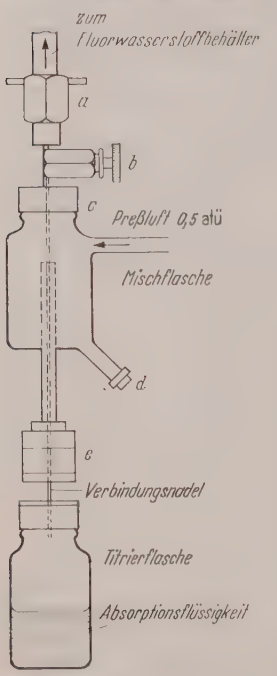


Abb. 1. Anordnung zur Probenahme von Fluorwasserstoff nach Otto, Uhlíř und Peša.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 7–13 (1960). Chem. Untersuchungsamt Saarbrücken (Saarland). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur Bestimmung von Wasser in „wasserfreiem" Fluorwasserstoff (etwa 99,5% HF) eignet sich nach K. Otto, M. Uhlíř und J. Peša[1] die visuelle Titration nach Karl Fischer in einer Lösung von gleichen Teilen wasserfreiem Pyridin und Methanol. Um die Wasseraufnahme durch den sehr hygroskopischen Fluorwasserstoff bei der Probenahme zu vermeiden, empfehlen die Verff. die in Abb. 1 gezeigte Anordnung, die durch Verwendung von Polyäthylen bzw. rostfreiem Stahl die Korrosion durch die aggressive Probe vermeidet. — *Probenahme.* Man befestigt die Apparatur bei *a* (Abb. 1) direkt an den Fluorwasserstoffbehälter. Der Druck in den Gefäßen wird mit Luft, die mit Magnesiumperchlorat getrocknet worden ist, auf 0,5 atü gebracht. Der in dem oberen Gefäß (*e*, *c*) befindliche Meßzylinder, den man vorher getrocknet hat, wird nun über das Ventil *b* mit der Probe gefüllt, überlaufende Flüssigkeit wird durch *d* entfernt. Das Titriergefäß aus Polyäthylen hat man vorher 3mal mit dem Gemisch aus Pyridin und Methanol (1:1) mit höchstens 0,01% Wasser gespült und füllt schließlich 50,0 ml dieser Absorptionsflüssigkeit ein. Der Deckel der Flasche sowie der Boden von *e* sind mit

Gummidichtungen versehen, durch die man ein Verbindungsröhrchen (Injektionsnadel) steckt und langsam etwa 3 g Probe (genau gewogen) in die Absorptionsflüssigkeit einlaufen läßt. Die nach dem Herausziehen der Nadel zurückbleibenden Öffnungen schließen sich selbst. Eine Erneuerung der Dichtungen ist erst nach 50 Analysen notwendig. — Die *Wasserbestimmung* erfolgt in der Titrationsflasche durch Titration mit Karl-Fischer-Lösung. Die Braunfärbung im Äquivalenzpunkt ist auf 0,05% genau erkennbar. Als Schutz gegen Luftfeuchtigkeit genügt eine Einlage in den Flaschenhals, durch die man auch die Bürettenspitze steckt. 1 ml Reagens entspricht 3,17 mg Wasser.

[1] Chem. Průmysl **9**, 587—588 (1959). Forsch.-Inst. Makromolek. Chem. Brno (Brünn) ČSR. M. Hřivnáč

Wasser, Abwasser. *Die Methode zur Bestimmung des Permanganatverbrauches von Wässern, die Nitrit enthalten*[1], haben P. V. R. Subrahmanyam, C. A. Sastry und S. C. Pillai[2] durch Verwendung von *Amidosulfonsäure* an Stelle von Harnstoff zur Nitritentfernung vor der Titration verbessert. Besonders in phosphorsauren Proben ist die Reaktion mit dem Nitrit schneller (1 min) beendet, wenn 50 mg Amidosulfonsäure verwendet werden. Dies ist für die Untersuchung von *Meerwasser* von Bedeutung.

[1] Joint Committee of A.B.C.M. and S.A.C., Analyst **82**, 683 (1957). — [2] Analyst **84**, 731—735 (1959). Ind. Inst. Sci., Bungalore (Indien). Klaus Brodersen

Die Mikrobestimmung von Cyanid in Abwässern[1] *in Gegenwart von Rhodanid, Hexacyanoferrat(II) und -(III)* haben F. R. Russell und N. T. Wilkinson[2] verbessert. Die Verff. beschreiben ihre neue Methode, die bis zu 3 ppm Cyanid bei Anwesenheit von bis zu 25 ppm CN als Rhodanid und bis zu 5 ppm CN als Hexacyanoferrat auf ± 0,01 bis ± 0,05 ppm genau zu bestimmen gestattet, wie folgt: Man verdünnt 20 ml Probelösung (z. B. eines Eluates einer Aluminiumoxyd-Chromatographiesäule) mit Wasser auf 90 ml, neutralisiert mit 0,1 n Salzsäure (2 Tr. 0,04%ige Methylrot-Indicatorlösung), setzt 10 ml 0,1 n Salzsäure und 10 ml 10%ige Zinkacetatdihydratlösung zu, läßt 5 min unter Rückflußkühlung stehen, destilliert das Cyanid in 5 ml 0,1 n Natronlauge in einem 50 ml-Zylinder, der verschlossen werden kann, bis 25 ml Destillat angefallen sind. Man sammelt jeweils weitere 25 ml Destillat in 2 weiteren 50 ml-Zylindern, die je 5 ml 0,1 n Natronlauge enthalten und bestimmt den Cyanidgehalt in jedem der 3 Zylinder folgendermaßen: Man neutralisiert bei 18—20° C mit 1 n Salzsäure (Methylrot-Indicator), setzt 1 Tr. 1 n Salzsäure und 1 ml Bromwasser zu, läßt 5 min stehen, fügt 1 ml 2%ige Arsentrioxydlösung zu, läßt wieder 5 min stehen, versetzt mit 10 ml Pyridin-Benzidinhydrochlorid-Lösung (siehe unten), läßt 20 min im Dunkeln stehen und photometriert mit einem Grünfilter (Ilford No. 604). — *Herstellung der Reagenslösung.* Man fügt unter Kühlung 50 ml Salzsäure (D 1,18) zu 350 ml Pyridin (I). 3,7 g Benzidin werden mit 50 ml 1 n Salzsäure bis zur Auflösung erhitzt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt (II). Kurz vor Gebrauch mischt man 8 Volumenteile I mit 2 Volumenteilen II.

[1] Aldridge, W. N.: Analyst **69**, 262 (1944); **70**, 474 (1945); vgl. diese Z. **140**, 395 (1953). — [2] Analyst **84**, 751—754 (1959). I. C. I. Ltd., Alkali Div., Winnington, Northwich, Cheshire (England). Klaus Brodersen

Schnellmethode zur volumetrischen Bestimmung von Sulfaten in Wässern, Bodenextrakten und biologischem Material. A. Badrinas[1] empfiehlt folgende Arbeitsweise: 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit einem Sulfatgehalt von 0,1—5 mg versetzt man mit 0,5 ml Eisessig und 5—7 ml einer genau eingestellten 0,02 n Bleiacetatlösung und verdünnt mit 15 ml Alkohol. Man erwärmt bis kurz vor den Siedepunkt, kühlt unter dem Wasserstrahl ab, läßt 5 min stehen und gibt einige Tropfen

einer in Alkohol oder Aceton gesättigten Dithizonlösung zu und titriert mit einer 0,02 n ÄDTA-Lösung mit einer Mikrobürette bis zum Umschlag auf Grün oder Grün-blau. Es gilt nur der 1. Umschlag. In reinen Sulfatlösungen liegt der Fehler bei $\pm$ 0,5%. Große Mengen an Chloriden können stören. Phosphate fallen mit den Sulfaten aus. Weiter stören Bromide, Jodide, Citrate, Oxalate und Tartrate und Silicate.

[1] Inform. Quím. analít. **13**, 178—180 (1959). Univ. Barcelona (Spanien).

IRMGARD PFITZER

Ein einfaches Vakuumschmelzverfahren für die Analyse kleiner Gasgehalte in Metallen wird von S. YANAGISAWA und M. SEKI[1] beschrieben. Ein kleiner Hochfrequenzofen (1 kW, 20 MHz) vermag Graphittiegel bis auf 2200° C mit Hilfe einer verbesserten Graphitpulvermethode nach GULDNER[2] zu erwärmen. Ein mit Graphitpulver (200 mesh) umgebener Graphittiegel wird in einen Graphitzylinder mit vertikalen Schlitzen als Hitzeschutz eingesetzt. Die extrahierten Gase werden in einem konstanten Volumen mit Hilfe einer von konstantem elektrischem Strom angetriebenen Diffusionspumpe gesammelt, und ihre Menge wird mit einem genauen McLeod-Manometer gemessen. Co und H_2 werden mit CuO bei 400° C in CO_2 bzw. H_2O umgewandelt und mit flüssiger Luft bzw. P_2O_5 entfernt. *Gase in Nickellegierungen* (über 0,3 g Probengewicht) werden mit guter Genauigkeit analysiert.

[1] Jap. Analyst **8**, 810—815 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Keio Univ. (Japan). — [2] GULDNER, W. G., u. A. L. BEACH: Analyt. Chemistry **22**, 336 (1950); vgl. diese Z. **133**, 221 (1951). S. ECKHARD

Nickel in Nichteisenlegierungen bestimmen V. A. NELSON und L. J. WRANGELL[1] komplexometrisch. Durch doppelte Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim wird der Gebrauch von Schwefelwasserstoff vermieden. Als *Indicatoren* für die Titration mit ÄDTA werden Eriochromschwarz T, Zincon und *Cal Ver I* erprobt; dem letzteren zuerst von W. F. HARRIS und T. R. SWEET[2] benutzten Reagens wird der Vorzug gegeben. Da Fe^{III} und Co^{II} die Titration stören, werden zwei Arbeitsweisen angegeben. — *Arbeitsweise 1.* (Bei Abwesenheit von Fe und Co.) Die Einwaagen sollen bei 0,15—1% Ni 1,00 g, bei 30—70% Ni 0,1000 g betragen. Dazwischen werden abgestuft 0,5, 0,3 oder 0,2 g eingewogen. Die in geeigneter Weise hergestellte, von nitrosen Gasen freie Probelösung wird auf etwa 200 ml verdünnt. Man gibt 50%ige Weinsäurelösung zu (für 1 g Einwaage 25 ml, für 0,1 g 5 ml dazwischen 15 bzw. 10 ml), neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmus (bei Anwesenheit von Kupfer bis zur tiefblauen Farbe Ammoniak zugeben), fügt weitere 10 ml Ammoniak hinzu und führt die Dimethylglyoximfällung mit 1%iger Reagenslösung durch. Der Niederschlag wird mit 30 ml heißer Salzsäure (5 + 1) vom Filter gelöst, das Filtrat wird auf 2 ml (nicht zur Trockne, Nickelverluste) eingeengt. Es wird mit 50 ml Wasser aufgenommen, mit 5 ml Ammoniak (1:1) und etwa 200 mg Cal Ver I (Hach Chemical Co., Ames, Iowa) versetzt und bis auf den lebhaft purpurnen Endpunkt mit 0,2727 n ÄDTA-Lösung titriert. — *Arbeitsweise 2.* (Bei Gegenwart von Fe und Co.) 0,1 g Probegut wird mit Salpetersäure und Perchlorsäure und einigen Tropfen Flußsäure gelöst, abgeraucht, mit 150 ml Wasser verdünnt, mit 5 ml Salzsäure versetzt und bis zur völligen Lösung der Salze gekocht. Durch Zugabe kleiner Mengen Na_2SO_3 wird das Eisen reduziert. Man filtriert und wäscht dreimal mit warmem Wasser. Das Filtrat wird mit 9 ml Thioglykolsäure, 5 g Na_2SO_3, 330 ml Wasser und 20 ml Ammoniak versetzt, auf 60° C gebracht und mit 50 ml 3,33%iger wäßriger Lösung von Dimethylglyoximnatrium versetzt. Man läßt 20 min bei 45° C stehen, filtriert und geht dann wie unter 1 vor.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 99—103 (1960). Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wis. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1062 (1952); vgl. diese Z. **139**, 148 (1953). S. ECKHARD

Für die Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän in Kupfer gibt H. R. Skewes[1] ein Verfahren an, das auf der *Chloroformextraktion des Molybdän-α-Benzoinoximkomplexes* beruht. Das Chloroform wird nach der Extraktion vertrieben, die organische Substanz durch nasse Oxydation zerstört und das Molybdän spektralphotometrisch als grüner Molybdän-Dithiolkomplex bestimmt. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist im Bereich von 1—25 μg Mo besser als 0,2 μg Mo. — *Arbeitsweise.* Probegut mit etwa 15 μg Mo wird gelöst, zur sicheren Oxydation nach Zugabe eines Tropfens Salpetersäure einige Minuten gekocht und auf 40 ml verdünnt. Diese Lösung soll einen Schwefelsäuregehalt entsprechend 0,75 ml konz. Säure aufweisen. Nach Abkühlung setzt man unter Rühren 2 ml 2%ige äthanolische α-Benzoinoximlösung zu und gibt in einen vorher mit 5 ml Chloroform beschickten 125 ml-Scheidetrichter, dessen Stopfen mit Chloroform befeuchtet wird. Das zur Lösung verwendete Becherglas wird zweimal mit 5 ml Wasser gespült und das Volumen im Scheidetrichter auf etwa 55 ml gebracht. Man schüttelt 45 sec kräftig, läßt absitzen, die untere Phase abfließen und wiederholt die Extraktion. Das Chloroform wird vorsichtig vertrieben. Jetzt setzt man nach dem Abkühlen 1 ml Eisenlösung (0,5 mg Fe/l), 4 ml Schwefelsäure, 6 Tr. Perchlorsäure und 2 Tr. Salpetersäure zu. Man klärt die Lösung durch schwaches Kochen und steigert dann die Temperatur bis zum Rauchen der Schwefelsäure, das man 5 min unterhält. Das Volumen soll dann 3,5 ml betragen, gegebenenfalls füllt man mit konz. Schwefelsäure auf. Dann fügt man 3 ml Wasser zu und läßt zur Lösung der Salze kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man in einem verschließbaren 25 ml-Meßzylinder auf 17 ml, fügt 15 Tr. nach C. S. Piper und R. S. Beckwith[2] oder S. H. Allen und M. B. Hamilton[3] hergestelltes Dithiolreagens zu, schüttelt gut, läßt stehen und gibt nach 30 min 10 ml Isoamylacetat aus der Pipette zu, schüttelt wieder kräftig und läßt 4—6 Std stehen. Die Amylacetatphase wird abgetrennt und bei 680 nm gegen reines Isoamylacetat photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer zuvor mit Standardproben aufgestellten Eichkurve.

[1] Aust. J. biol. Sci. **10**, 464—469 (1959). CSIRO Chem. Res. Labs., Melbourne (Australien). — [2] J. Soc. chem. Ind. **67**, 374 (1948). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 483 (1952); vgl. diese Z. **141**, 235 (1954). S. Eckhard

Zur Bestimmung geringster metallischer Verunreinigungen in reinstem Zink verwenden W. Kemula, Z. Kublick und S. Głodowski[1] die Anreicherung dieser Verunreinigungen als Amalgam im hängenden Quecksilbertropfen und Analyse der einzelnen Begleiter an dem anschließend gemessenen Oxydationsstrom. — *Arbeitsvorschrift.* Das Zink wird im Quarzgefäß in 10 n Salzsäure gelöst, ein aliquoter Teil (10 ml, einer 0,6 n Zn-Lösung in 1,4 n Salzsäure entsprechend) in der Meßzelle nach Abb. 1 bei −0,8 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode durch Elektrolyse über etwa 3 min im hängenden Quecksilbertropfen (0,0125 cm²) angereichert, bei gleichzeitiger starker Rührung (540 U/min). Anschließend wird mit stetig in positiver Richtung wachsender Spannung (0,4 V/min) polarographiert. Liegen Verunreinigungen mit nah benachbarten Oxydationspotentialen vor, so wird bei Erreichen des Strom-minimums das Metall bei der diesem Minimum zugehörigen Spannung erst völlig

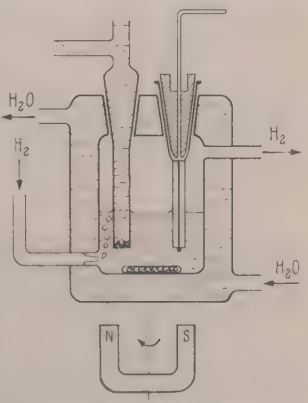


Abb. 1. Analysiergefäß nach Kemula u. Mitarb.

aufgelöst, bevor eine weitere Spannungsänderung vorgenommen wird. Cd und In lassen sich z. B. auf diese Weise einwandfrei nebeneinander bestimmen. Enthält die Probe Sn neben Pb oder Bi neben Sb, so ist die Vorschaltung einer chemischen Trennung erforderlich. Cu, Bi ,Sb, Pb, Sn, In und Cd sind auf diese Weise bestimmbar. Die unteren Grenzen der Analyse liegen bei $6{,}4 \cdot 10^{-5}$% Pb, $8{,}2 \cdot 10^{-6}$% Cd, $2 \cdot 10^{-5}$% Sb und $6{,}8 \cdot 10^{-4}$% In, sie sind nicht durch die Grenzen der Methode sondern durch den Blindwert der verwendeten Chemikalien gegeben. Der Fehler der Methode steigt auch bei diesen niedrigen Gehalten nicht über 10%.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 91—100 (1959). Akad. Wiss., Warschau (Polen).
K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von 0,1—5% Chrom in Aluminiumlegierungen lösen M. Ariel und G. Selzer[1] die Probe in Natronlauge und Bromwasser und polarographieren das entstandene Chromat. — *Vorschrift.* 0,25—0,50 g der Legierung werden mit 10 ml Bromwasser (gesättigt), anschließend mit 5 ml konz. Natronlauge (30 g in 50 ml) übergossen, nach Abklingen der Reaktion erwärmt und schließlich 5 min zum Sieden erhitzt. Man fügt noch 5 ml Bromwasser zu und erhitzt wieder. Nach dem Abkühlen werden unter Rühren 5 ml Ammoniaklösung (1:1) zugefügt, man läßt die Fällung 5 min absetzen, erwärmt etwas, filtriert und wäscht mit warmer 3%iger Natronlauge nach. Ist die Lösung abgekühlt, so werden 0,5 ml 0,2%ige Triton-X-100-Lösung zugegeben. Die mit 3%iger Natronlauge auf 100 ml aufgefüllte Lösung wird nach Behandeln mit Stickstoff polarographiert. Stets muß mit einer Blindprobe verglichen werden. Hierzu wird eine zweite Legierungsprobe mit 10 ml Wasser und 5 ml konz. Natronlauge unter Erwärmen gelöst, 5 min gekocht, filtriert und mit einem Gemisch aus 15 ml Bromwasser und 5 ml Ammoniaklösung versetzt, nachdem man die Zerstörung des Broms abgewartet hat (5 min). Ist Eisenhydroxyd ausgefallen, so wird wiederum filtriert, dann mit 0,5 ml Triton-Lösung versetzt und mit 3%iger Natronlauge auf 100 ml aufgefüllt. Die Polarogramme (von − 0,3 bis — 1,3 V aufgenommen) werden durch Verbinden des Diffusionsstroms bei — 0,55 und — 0,70 V und Extrapolieren auf — 1,25 V ausgewertet, indem der Unterschied des extrapolierten Wertes bei —1,25 V zu dem des Polarogramms bei dem gleichen Potential als Maßstab gilt. Ausgewertet wird durch Vergleich nach Zusatz bekannter Mengen Kaliumchromat. Gehalte von 0,17 bis 0,50% Cr lassen sich auf 0,1—0,2% genau bestimmen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 425—429 (1959). Israel Inst. Technol., Haifa (Israel). K. Cruse

Die Identifizierung von bearbeiteten Aluminium- und Magnesiumlegierungen durch Tüpfelproben beschreibt J. A. Catoggio[1]. 23 technisch wichtige genormte Aluminium- und acht ebensolche Magnesiumlegierungen werden durch (meist bekannte) Tüpfelproben, die teils direkt am Metall, teils auf der Tüpfelplatte ausgeführt werden, in kurzer Zeit (60 min für Al-, 15 min für Mg-Legierungen) identifiziert. Von den 23 Al-Legierungen können 12 eindeutig erkannt werden, während die anderen 11 in 4 Gruppen zu 4—2 Legierungen eingeteilt werden, deren weitere Unterscheidung nicht angegeben wird. Die Unterscheidung zwischen Al- und Mg-Legierungen erfolgt durch Auftüpfeln von 0,5% $AgNO_3$-Lösung, wobei nur Mg-Legierungen einen dunklen Fleck ergeben (Test 1). Die 2 untersuchten Zn-reichen Al-Legierungen (mit etwa 6% Zn) geben beim Auftüpfeln mit saurer $CdCl_2$-Lösung einen dunklen Fleck und werden so von den Zn-armen unterschieden (Test 2). Untereinander unterscheiden sie sich durch einen kleinen Cr-Gehalt (Nachweis mit Test 5: Diphenylcarbazid) der einen Legierung. Die übrigen 21 Zn-armen Legierungen werden nun durch Antüpfeln mit alkalischer $K_2S_2O_8$-Lösung in Mn-reiche und Mn-arme unterteilt (Test 3). Die vier Mn-reichen Legierungen werden auf Grund ihrer

unterschiedlichen Gehalte an Cu und Mg identifiziert. Legierungen mit hohem Cu-Gehalt geben beim Antüpfeln mit 6 m Salzsäure (Test 4) einen dunklen Fleck, während Mg mit Chinalizarin am Metall erkannt wird (Test 6). Die Gruppe der 17 Mn-armen Legierungen wird ebenfalls mit 6 m Salzsäure auf Cu geprüft. Die dabei erkannten 6 Cu-reichen Legierungen werden nun entweder mit Dithizontest auf Tüpfelpapier auf Pb (Test 7), oder mit Antipyrin + Jodid auf Bi (Test 8) geprüft. Von den 2 Legierungen, die Pb und Bi enthalten, enthält nur eine Mg, das mit Chinalizarin (Test 6) festgestellt wird. Die anderen vier unterscheiden sich durch ihren Ni-Gehalt, der mit Test 9 (Dimethylglyoxim) erkannt wird. Die beiden verbleibenden Zweiergruppen werden nicht mehr weiter getrennt. Die Gruppe der 11 Cu-armen Legierungen wird nun mit Test 5 auf Cr untersucht und in 7 Cr-arme und 4 Cr-reiche geteilt. Von den 4 Cr-reichen gibt nur eine Legierung auf Grund ihres Gehaltes von 0,25% Cu bei der 5 min langen Einwirkung von 6 m Salzsäure, die bei Test 5 ohnehin erforderlich ist, einen dunklen Fleck. Die drei anderen Cr-reichen Legierungen werden nicht weiter getrennt. Aus der verbleibenden Gruppe von 7 Cr-freien Legierungen wird eine auf Grund ihres Cu-Gehaltes ausgeschieden, dann wird in Test 6 mit Chinalizarin auf Mg geprüft. Die Gruppe von vier Mg enthaltenden Legierungen wird nicht weiter getrennt, während die beiden Mg-freien Legierungen durch Test 10 auf Zn (mit Diphenylcarbazon) unterschieden werden können. Die Identifizierung der Mg-Legierungen beruht auf einer Reihe von Ätzproben mit verschiedenen unspezifischen Reagentien, die auf der Metalloberfläche verschiedenfarbige Ätzflecke und zum Teil verfärbte Tropfen ergeben. Dieses empirische Verfahren ermöglicht die Identifizierung der acht Magnesiumlegierungen mit Hilfe der schon im Aluminiumschema verwendeten Tests 1 und 3 und weiterer 6 anderer. Die Durchführung der verschiedenen Tüpfelproben ist in der Originalarbeit genau beschrieben, 2 Abbildungen erläutern schematisch die vorgeschlagenen Analysengänge.

[1] Chemist-Analyst **48**, 58—65 (1959). Direccion Nacional de Quimica, Buenos Aires (Argentinien). L. Ottendorfer

Die Bestimmung von Mikromengen Bor in Silicium führen A. L. Sokolova und N. A. Macharašvili[1] in einem Tropfen Lösung auf Grund der Farbänderung von Curcumin in sauren Medien (gelb → rot, bei Alkalizugabe rot → grün) durch. Bei Anwesenheit von Bor können Mengen bis 10^{-6} g/g (0,05 μg/0,05 ml) bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt auf mit 1%iger alkoholischer Curcuminlösung getränktem Filterpapier, auf das ein Paraffinring von 1 cm Innendurchmesser aufgesetzt wird. — *Ausführung.* Man löst 0,1—1 g Si in 5—10 ml 10%iger Natronlauge, verdampft zur Trockne und versetzt den Rückstand mit 2 ml 1 n Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen fügt man noch 3 ml konz. Schwefelsäure und 40 ml Methanol hinzu. Der entstandene Methylester der Borsäure wird abdestilliert und durch Zugabe von 1 ml 5%iger Natronlauge und 8 ml Methanol verseift. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne eingedampft und mit 5—10 Tr. Salzsäure (1:1) sowie einigen Tropfen gesätt. Oxalsäurelösung versetzt. 0,01—0,05 ml dieser Lösung werden in die Mitte des Paraffinringes auf das Filterpapier gebracht und über Calciumchlorid getrocknet. Die Färbung vergleicht man mit einer gleichzeitig und gleichartig hergestellten Standardskala.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 745 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) O. Gautsch

Kupfer und Blei in Rohzinn lassen sich nach Versuchen von K. Itsuki und T. Kaji[1] durch Polarographie mit Wechselstrom besser bestimmen als durch gewöhnliche Polarographie, wenn das Zinn mit Bromwasserstoffsäure und Brom vertrieben worden ist und wenn die Polarographie in 0,18 n Perchlorsäurelösung

erfolgt. Der Einfluß von Sauerstoff, von der verwendeten Wechselspannung (10 bis 20 mV) und von Begleitelementen auf die Spitzenhöhe ist ausführlich behandelt, doch sind die Einzelbedingungen in der Zusammenfassung nicht aufgeführt. Hervorgehoben wird die gute Übereinstimmung der Resultate mit Kontrollversuchen durch übliche Polarographie nach Trennung von Cu und Pb mit Natriumhydroxyd und Natriumsulfid, obwohl die Wechselstrompolarographie dieser Lösung nicht zuverlässig ist.

[1] Jap. Analyst 8, 568—571 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal and Mining Co., Osaka (Japan). K. Cruse

Die Bestimmung von Kupfer und Blei in Elektrolytzinn und in hochreinem Selen mittels „square-wave"-Polarographie wird von K. Itsuki und T. Kaji[1] beschrieben: Cu und Pb werden vom Hauptelement getrennt und in Perchlorsäurelösung simultan polarographiert. Nach Untersuchung der Proportionalität von Spitzenstrom und Konzentration, des Einflusses des Elektrodenabstandes, der Überlagerungsspannung, der Temperatur, des Sauerstoffs und von Begleitelementen werden (im japanischen Originaltext) die optimalen Analysebedingungen angegeben. Die Ergebnisse der Analyse von 1—5 g schweren Proben stehen mit Analysen nach der Dithizonmethode in Einklang. Der Vorteil der neuen Methode ist der Zeitgewinn.

[1] Jap. Analyst 8, 703—707 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal a. Mining Co., Osaka (Japan). K. Cruse

Tellur in Bleilegierungen kann nach Z. P. Zagorski und M. Cyrankowska[1], polarographisch ohne chemische Vortrennung in folgender Weise analysiert werden: 0,5 g der Legierung werden in 6 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, man setzt 10 ml 10%ige ÄDTA-Lösung zu und stellt den p_H-Wert mit Ammoniaklösung auf etwa 7 ein. Schließlich werden noch 0,5 g Ammoniumchlorid und 1 ml 15%ige Ammoniaklösung zugegeben. Die mit Wasser auf 25 ml aufgefüllte Lösung wird dann von Sauerstoff befreit (Stickstoff, Propan oder Argon) und mit 100 mV/min von — 0,2 V gegen die Quecksilberbodenelektrode beginnend polarographiert. Die Tellurstufe bei $E_{1/2} = -0{,}45$ V [$Te^{IV} \rightarrow Te$], der sich die Bleistufe im Abstand von > 100 mV anschließt, wird an Eichpolarogrammen ausgewertet. Für Tellurgehalte von 0,01 bis 0,20% des Bleigehaltes wächst die Stufenhöhe streng linear. Bei einer Probe mit 0,1% Te beträgt der statistisch ermittelte Fehler 2,4%. As, Sb und Tl stören die Analyse, wenn sie in Gehalten > 0,01% enthalten sind. Die Cu- und Cd-Stufen sind von der des Te ausreichend weit getrennt.

[1] Talanta (London) 2, 367—369 (1959). Central Lab. of Accumulators a. Cells Posen (Polen). K. Cruse

Die Bestimmung der sehr kleinen Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff in kommerziellem Rohtitan macht erhebliche Schwierigkeiten. In der Praxis wird die *Angabe der Härte des Metalles* als ein Maß für die Abwesenheit dieser beiden Verunreinigungen benutzt. P. S. Crowther und H. Bradley[1] geben ein Routineverfahren für diese Art der Auswertung an und beschreiben alle Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Probenahme, dem Aufschmelzen und der Härteprüfung zu beachten sind, wenn man eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Werte erhalten will. Wegen der hohen Reaktionsfähigkeit geschmolzenen Titans mit dem Tiegelmaterial und der Atmosphäre wird unter Argon in einem kleinen Lichtbogenofen nach W. v. Bolton[2] aufgeschmolzen. Die zu schmelzende Probe befindet sich in einem wassergekühlten Kupfertiegel, der die untere Elektrode bildet. Die obere Elektrode ist sonst ebenfalls wassergekühlt und mit einer Wolframspitze versehen; deren Wolfram reagiert mit dem Titan und stört die gefundenen Härtewerte. Verff.

nehmen als obere, sich selbst aufzehrende Elektrode einen Rundstab aus dem zu analysierenden Titanmetall. Eine maßgerechte Konstruktionsskizze des benutzten Ofens wird mitgeteilt. Für diese und weitere Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

[1] Metallurgia (Manchester) **60**, 287—292 (1959). Imp. Chem. Ind. Ltd. (England). — [2] Z. Elektrochem. **11**, 45 (1905). S. Eckhard

Die Bestimmung von Spuren Seltener Erden in Zirkonium und seinen Legierungen führen D. F. Wood und M. Turner[1] spektrographisch nach vorhergehender chemischer Anreicherung durch Die Proben werden in Flußsäure gelöst; Yttrium und Ytterbium werden zugesetzt. Yttrium (Trägersubstanz bei der Fällung; innerer Standard bei der spektrographischen Endbestimmung) und Seltene Erden werden als Fluoride gefällt, gereinigt und spektrographisch analysiert. Der Zusatz von Ytterbium dient zur Kontrolle, ob die Analyse vollständig war. — *Arbeitsweise.* 20 g Zirkonium werden mit 350 ml Wasser und 55 ml 40%iger Flußsäure (5 ml-weise zugeben, Polyäthylengefäße) gelöst. Man gibt 2,5 ml Salpetersäure (D 1,42) zu, erhitzt im Wasserbad bis zur klaren Lösung, läßt abkühlen, fügt 10 ml Yttriumlösung [4 g Y in 100 ml Salzsäure (1 + 9), auf 1 l verdünnt] und 2 ml Ytterbiumlösung (entsprechend 2 ppm Yb, bezogen auf die Einwaage), dann 50 ml 40%ige Ammoniumfluoridlösung und etwas Filterbrei zu, mischt und läßt für 1 Std stehen. Dann filtriert man, wäscht mit Flußsäure (1 + 40), überführt Filter und Niederschlag in eine Platinschale, trocknet, verascht und glüht schließlich 15 min lang bei 800° C, nimmt mit 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) auf und raucht zur Trockne ab. Dieser Rückstand wird bei 90° C mit 25 ml 40%iger Flußsäure digeriert, bis er weiß ist. Man läßt abkühlen, filtriert (Whatman 540), wäscht mit Flußsäure (1 + 40), verascht, glüht, nimmt mit Schwefelsäure wie oben auf und raucht zur Trockne ab. Jetzt wird der Rückstand in 4 ml Salzsäure (D 1,18) gelöst, auf 25 ml verdünnt, in ein 150 ml-Becherglas übergeführt, weiter auf 100 ml verdünnt und zum Kochen erhitzt. Man fügt 25 ml kochende 8%ige Oxalsäurelösung zu, läßt über Nacht stehen, filtriert (Whatman 540), wäscht mit 1%iger Oxalsäure und verascht bei 800° C im Quarztiegel. Der Rückstand wird im Achatmörser gemahlen. 5 mg davon werden in die Bohrung einer 6,35 mm-Kohleelektrode gebracht und nach dem von C. W. J. Kingsbury und R. B. Temple[2] beschriebenen Kunstharzverfahren weiter verarbeitet. Die Daten der Spektralaufnahme waren: Hilger-Spektrograph „Large Quartz", Kodak B 10-Platten, Mittelspannungsfunkenentladung 250 μF, 10 Ohm, 0,06 mH, Gegenelektrode 6,35 mm Kohlestab mit 90° Spitze, 4 mm-Elektrodenabstand, 30 sec Belichtungszeit, keine Vorfunkzeit, Lage der Analysenlinien: Zwischen 2750 und 4700 Å. Die Arbeit enthält eine ausführliche Tabelle über die benutzten Analysenlinien und die mit ihnen erreichte Nachweisgrenze sowie über Störlinien. Die Nachweisgrenze reicht von 0,02 ppm beim Ytterbium bis zu 0,5 ppm beim Cer.

[1] Analyst **84**, 725—731 (1959). Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). — [2] J. appl. Chemistry **1**, 406 (1951); vgl. diese Z. **139**, 118 (1953). S. Eckhard

Die Analyse niedrig schmelzender Bi-Pb-Cd-Sn-Legierungen führen R. Přibil und M. Kopanica[1] komplexometrisch ohne Abtrennung der einzelnen Metalle durch. Lediglich Zinn wird gravimetrisch bestimmt. Für die Titration von Wismut wird der von Přibil und Mitarb.[2] eingeführte Indicator Xylenolorange bei p_H 1—2 benutzt; nach Einstellung auf p_H 5—6 mit Hexamethylentetramin wird die Summe von Blei und Cadmium titriert. Dann wird Cadmium mit o-Phenanthrolin maskiert[3]. Das dadurch in Freiheit gesetzte ÄDTA wird mit eingestellter Bleinitratlösung titriert und gibt den Cd-Gehalt. — *Arbeitsweise A.* 0,5—1 g Probegut werden in

konz. Salpetersäure gelöst und eingeengt, auf 150 ml verdünnt, kurz aufgekocht und durch ein Blaubandfilter filtriert. Man wäscht die auf dem Filter befindliche Metazinnsäure zunächst mit einer abgemessenen Menge (20—30 ml) 0,05 m leicht ammoniakalisch gemachter ÄDTA-Lösung und dann mit etwa 50 ml heißen Wassers. (Prüfung mit 5%iger Na_2S-Lösung!) SnO_2 wird gravimetrisch bestimmt. Filtrat und Waschflüssigkeit werden in einem 250 ml-Meßkolben aufgefüllt. Davon werden 50—100 ml abgenommen, auf 150 ml verdünnt und mit Salpetersäure oder Ammoniak auf p_H 1—2 gebracht. Nach Zugabe von 5 Tr. 0,05%iger wäßriger Xylenolorangelösung wird mit 0,05 m ÄDTA-Lösung auf einen rötlichgelben Endpunkt titriert (Wismut). Direkt zu dieser Lösung werden kleine Mengen Hexamethylentetramin gegeben, bis eine intensiv rotviolette Farbe bestehen bleibt. Dann wird in gleicher Weise mit ÄDTA titriert (Summe Blei und Cadmium). Nach Zugabe von 5—10 ml 0,05 m o-Phenanthrolinlösung wird das in Freiheit gesetzte ÄDTA mit 0,05 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung auf den Farbumschlag von Citronengelb nach Rotviolett titriert (Cadmium). — *B.* Man bringt 0,2—0,4 g Probe mit 20 ml konz. Salpetersäure und noch 3 mal mit je 10 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ml konz. Salpetersäure und füllt im 100 ml-Kolben zur Marke. auf. Die Bestimmung wird wie unter *A* weitergeführt.

[1] Chemist-Analyst **48**, 87—90 (1959). Akad. Wiss., Prag (ČSR). — [2] Körbl, J., u. R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957); siehe auch Körbl, J., R. Přibil u. A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). — [3] Přibil, R., u. F. Vydra: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3103 (1959). S. Eckhard

Eisen, Stahl. *Die spektralanalytische Bestimmung größerer Mengen Aluminium (10—30%) in Eisen-Aluminium-Legierungen* erzielen N. V. Bujanov und N. P. Suchova[1] dadurch, daß sie ohne Vorfunken arbeiten. Dies führt gleichzeitig zu einer geringeren Streubreite der Messergebnisse ($\pm$ 1,3—1,5% statt $\sim$ 4% bei 30 sec. Vorfunkzeit). Technische Daten: Analysenlinien: Al 3050,08 — Fe 3029,23 Å, Spektrograph ISP — 22, Spaltbreite 15 μ, Generator PS 39, Stromstärke 6,0 Amp. Elektrodenabstand 1,5 mm, Gegenelektrode aus Kohle, Durchmesser 6 mm, konisch abgedreht zu einer Fläche von 3 mm², Belichtungszeit 30 sec., 3 Standard-Methode. Die Funkenstrecke muß völlig zugfrei aufgestellt sein.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1479 (1959) [Russisch]. Zentr. Forsch. Inst. f. Schwarzmetalle (UdSSR). H. Wunderlich

Das *BISRA Methods of Analysis Committee*[1] teilt ein dort erprobtes gravimetrisches Verfahren für die *Bestimmung von mehr als* 0,05% *Pb in Eisen und Stahl* mit. Das Blei wird als Sulfid gefällt und in Bleimolybdat übergeführt. Kupfer, Chrom, Molybdän und Nickel stören nicht, Gehalte bis 2% W und 0,25% Sn beeinflussen die Bestimmung ebenfalls nicht. Die Reproduzierbarkeit beträgt 0,01% Pb bei einem Gehalt von 0,2% Pb im Stahl. — *Arbeitsweise.* 10 g Probegut werden in 70 ml Salzsäure (D 1,16 bis 1,18) und 30 ml Wasser gelöst und bis fast zur Trockne eingedampft (überschüssige Säure muß entfernt werden, der Rückstand darf aber nicht backen). Mit 200 ml warmem Wasser wird aufgenommen, bis zur klaren Lösung gekocht (bei bleibender Trübung wird 1 ml Salzsäure zugegeben). Ist die Trübung durch Wolfram verursacht, gibt man 5 ml Flußsäure zu. Man filtriert über Filterbrei, wäscht gut mit heißem Wasser und verdünnt das Filtrat auf 400 ml. Bei Zimmertemperatur wird 20 min lang ein kräftiger H_2S-Strom eingeleitet, der Niederschlag über Filterbrei filtriert und mehrfach mit H_2S-Wasser gewaschen. Die Fällung wird mit 20 ml 40%iger Salpetersäure gelöst und auf 50 ml verdünnt. Dann wird erneut filtriert (Whatman Nr. 40) und wieder gut mit warmem Wasser gewaschen, das

Filtrat wird mit zunächst 5 ml Salzsäure (siehe oben), nach Abkühlung mit 5 ml 50%iger Weinsäurelösung versetzt, schließlich mit 50%igem Ammoniak neutralisiert. Von diesem werden noch 5 ml im Überschuß zugesetzt, worauf man auf 150 ml mit heißem Wasser verdünnt und 10 g NH_4Cl zugibt. Man läßt kochen, gibt tropfenweise 10 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung zu und kocht weitere 10 min. Die Lösung soll nach Ammoniak riechen, sonst gibt man weitere 5 ml Ammoniak zu. Man läßt 4 Std absitzen, filtriert über Filterbrei, wäscht mit 2%iger, heißer Ammoniumacetatlösung und verascht bei nicht über 650° C, läßt abkühlen und wägt als Bleimolybdat. Hat sich dieses verfärbt, löst man den Rückstand in 5 ml 40%iger Salpetersäure, verdünnt, filtriert und läßt abkühlen. Nach Zugabe von 0,5 ml 50%iger Weinsäurelösung wird die Fällung wie oben wiederholt.

[1] J. Iron Steel Inst. **193**, 350—353 (1959). S. Eckhard

Die Diskrepanzen bei der Stickstoffbestimmung in Eisen und Stahl nach dem Vakuumaufschmelzverfahren (Heißextraktion) und bei der Destillation aus salzsaurer Lösung untersucht M. Ihida[1]. Die Reproduzierbarkeit der nach dem Aufschmelzverfahren erhaltenen Werte ist schlechter, die Werte selbst liegen niedriger als nach dem Destillationsverfahren. Als Ursache für diese Minderbefunde kommen in Betracht: Überverbrennung im Orsat-Analysator (a), Stickstoffabsorption (Getterung) durch verdampfte Metalle, besonders Aluminium (b) und unvollständige Extraktion aus der Eisenschmelze (c). Wenn auch (c) im allgemeinen besonders wichtig ist, so wurde doch gefunden, daß für Stähle mit viel Aluminium der Einfluß von (b) ebenso groß ist wie der von (c), wenn nicht überwiegend. Andererseits ist der Einfluß von (a) deutlich geringer als der von (b) und (c). Verf. zieht den Schluß, daß die unvollständige Extraktion des Stickstoffs in der Extraktion selbst und nicht in der Schwierigkeit des Abbaus der Nitride im Eisen begründet liegt, wie dies häufig angenommen wird. Für alle gewöhnlichen Stähle mit geringen Stickstoffgehalten wird daher die Destillation empfohlen. Handelt es sich aber etwa um Ferrochromproben mit viel Stickstoff, so kann das Vakuumaufschmelzverfahren angewendet werden, da hier die betrachteten Störeffekte gering sind.

[1] Jap. Analyst **8**, 786—791 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kawasaki Iron Works, Nippon Steel Tube Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

Für die spektralanalytische Bestimmung von Wismutspuren in Eisen und Stahl untersucht S. Watanabe[1] die *Eignung zweier Verfahren zur Abtrennung des Wismuts vom Eisen.* Das eine beruht auf der Fällung von Wismut mit Mangandioxyd in salpetersaurer Lösung, das andere sieht die Extraktion des Eisens mit Amylacetat aus stark salzsaurer Lösung vor. Die erste Methode erweist sich als ungeeignet, weil die Wismutfällung unvollständig ist. Das zweite Verfahren wird als zweckmäßig empfohlen, da bei der quantitativen Eisenextraktion alles Wismut in der wäßrigen Phase bleibt. — *Arbeitsweise.* 1—2 g Probegut wird in 7 n Salpetersäure gelöst, zur Trockene eingeengt, mit 6 n Salzsäure aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit konz. Salzsäure aufgenommen. In einem 100 ml-Scheidetrichter wird das Eisen mit Amylacetat extrahiert. Die wäßrige Phase wird zur Trockene eingedampft, mit Schwefelsäure aufgenommen und zum Rauchen erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, so daß die Normalität 6 erreicht wird. Man fügt Isoamylalkohol und Kaliumjodid zu und schüttelt, damit das gebildete Wismutjodid in die organische Phase übergeht. Diese wird bei 450 nm photometriert. Die Genauigkeit der Bestimmung erreicht 0,001% Bi.

[1] Jap. Analyst **9**, 48—53 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kamaishi Works, Fuji Iron a. Steel Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

L. L. Lewis und W. A. Straub[1] geben ein Verfahren zur *Bestimmung von Nickel und Kobalt in hochlegierten, rostfreien Stählen* an, bei dem die beiden Metalle zunächst nach K. A. Kraus und F. Nelson[2] auf einer Anionenaustauschersäule (Dowex 1-X 8) voneinander getrennt und dann in den Eluaten komplexometrisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,2 g Probegut in 15 ml Säuregemisch (Salzsäure und Salpetersäure, 2:1) und dampft ein, bis keine nitrosen Gase mehr auftreten. Dann nimmt man mit 5—10 ml konz. Salzsäure wieder auf, läßt ohne Rücksicht auf unlösliche Kieselsäure, Wolframsäure usw. mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die Austauschersäule fließen und wäscht mit 50—75 ml 9 n Salzsäure aus, bis das diffuse grüne Band (Ni, Cr, V, Ti und Mn) ganz entfernt ist. Der gesamte Durchlauf dient zur *Nickelbestimmung.* Man fügt 15 ml (bei über 10% Mn mehr) 50%ige Citronensäurelösung und dann konz. Ammoniak bis zur schwach basischen Reaktion zu, säuert wieder mit 5 ml Eisessig an und führt die Fällung des Nickels mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung durch. Der Niederschlag wird mit Salzsäure (1:1) gelöst, zur sauren Lösung werden 25 ml 0,03 m ÄDTA-Lösung gegeben; dann wird mit 5%iger Natronlauge sorgfältig gegen Lackmus neutralisiert. Man fügt 15 ml Pufferlösung (40 ml konz. Ammoniak + 107 g NH_4Cl/l), 1 g Ascorbinsäure und 0,2 g Indicatorgemisch (Verreibung von 0,2 g Eriochromschwarz T mit 50 g NaCl) zu. Die klare blaue Lösung wird mit eingestellter 0,03 m Mangan(II)-chloridlösung (2 g/l Ascorbinsäure zur Vermeidung der Oxydation enthaltend) bis zum rosa Endpunkt titriert. — *Kobalt.* Bei Abwesenheit von Kupfer wird das blaue Co-Band aus der Säule mit 4 n Salzsäure ausgewaschen. Bei Gegenwart von Kupfer wird mit etwa 75 ml 7 n Salzsäure ausgewaschen, bis das blaue Co- und das gelbe Cu-Band ineinander übergehen. Dann wird weiter mit 4 n Salzsäure bis zum völligen Verschwinden des blauen Co-Bandes ausgewaschen. Die gewonnene Lösung wird bis auf einige Milliliter eingeengt, um überschüssige Salzsäure zu vertreiben; dann verdünnt man auf etwa 100 ml, fügt einen Überschuß von ÄDTA und 1 g Ascorbinsäure zu und neutralisiert mit 5%iger Natronlauge gegen Lackmus. Nach Zugabe von 10 ml Pufferlösung (siehe oben)und 0,2 g Indicatorgemisch (Verreibung von 0,2 g Brenzcatechinviolett mit 50 g NaCl) wird eingestellte Manganlösung (siehe oben) bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau und einige Milliliter im Überschuß zugegeben. Mit ÄDTA wird zum völligen Verschwinden der blauen Farbe titriert. Soll nur Nickel allein bestimmt werden, kann auf die Austauscherbehandlung verzichtet und direkt mit Dimethylglyoxim Nickel gefällt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 96—99 (1960). U.S. Steel Corp., Monroeville, Pa. (USA). — [2] Anion Exchange Studies of the Fission Products, Vol. VII, Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, United Nations, New York, N. Y., 1956. S. Eckhard

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Kobalt in Nickellegierungen und Stählen benutzen K. L. Cheng und F. J. Warmuth[1] die von K. L. Cheng[2] gefundene purpurrote Färbung des Kobalt(III)-chelates mit Nitrilotriessigsäure und Natriumperborat. Da die entsprechenden Komplexe von Chrom, Nickel und Eisen selbst stark gefärbt und im sauren Medium leicht zersetzlich sind, erfolgt zunächst eine Abtrennung der störenden Metalle in einer Anionenaustauschersäule (Dowex 1-X 8, 100 bis 200 mesh, Chloridform). Die Endbestimmung erfolgt dann nach Cheng[2]. — *Arbeitsweise.* Die Probe (2 g für 0,005—0,03% Co, 1 g für 0,02 bis 1,0% Co) wird mit 15 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure in der Wärme gelöst und fast zur Trockne gebracht. Man nimmt in 10 ml 6 m Salzsäure auf, verdünnt auf 25 ml, kocht mit Filterschleim, filtriert und wäscht mit 0,1 m Salzsäure nach. Nach Zugabe von 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung dampft man fast zur Trockne, löst in 20 ml 9 m Salzsäure und gibt unter Nachspülen mit 9 m

Salzsäure auf die mit 100 ml 9 m Salzsäure gewaschene Austauscherkolonne. (Bei 2 g Einwaage verwendet man 2 Kolonnen.) Mit 100—125 ml 9 m Salzsäure werden Ni, Cr, Mn und andere eluiert. Das Kobalt wird mit 125 ml 4 m Salzsäure von der Säule gelöst. Die Geschwindigkeit soll 1—1,5 ml/min betragen. Das Co-Eluat wird auf 5 ml eingeengt und auf 25 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 1 ml 0,2 m Nitrilotriessigsäurelösung (freie Säure in Natronlauge gelöst) versetzt, auf 10—15 ml verdünnt, mit $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ auf p_H 8—9 eingestellt, mit 0,1 g $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$ und nach 10 min mit 2 ml 4 m Phosphorsäure versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. Man mißt die Absorption gegen einen Reagensblindansatz bei 560 nm.

[1] Chemist-Analyst **48**, 96—97 (1959). Metals Div., Kelsey-Hayes Co., New Hartford, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1035 (1958); vgl. diese Z. **166**, 375 (1959). S. Eckhard

Zur Bestimmung von Uran in Erzen hat T. M. Florence[1] folgende Vorschrift zur Analyse mit dem Kathodenstrahlpolarographen (Southern Instruments Comp. Div.) nach vorheriger Trennung des Urans (elektrolytische Abscheidung der Begleiter an Quecksilber bei konstantem Strom) angegeben: Das feinst gemahlene Erz wird mit 5ml konz. Salpetersäure und 5 ml 50%iger Flußsäure im Platintiegel so oft zur Trockne eingedampft, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Dann wird mit 72%iger Perchlorsäure abgeraucht und so aufgefüllt, daß eine 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösung von Uran in 0,1 n Perchlorsäure entsteht. 15 ml dieser Lösung werden dann in einer Zelle mit Bodenquecksilber als Kathode und gegen eine Platinspiralanode bei 6—9 V (1,5 A) 40—60 min elektrolysiert, wodurch Begleitelemente wie Cu, Fe, Mo, Sn abgeschieden, das Uran aber nicht reduziert wird. Zur Uranbestimmung kann dann (unter währendem Stromfluß) eine 5 ml-Probe entnommen und abgekühlt werden, von welcher 2 ml, mit 2 ml 1,0 m Ascorbinsäurelösung und einem Tropfen 5 n Natronlauge vermischt, mit 5 ml Grundlösung (194 g Ammoniumtrihydrogencitrat, 84 g Citronensäurehydrat, 14,2 g Ammoniumoxalathydrat, 37 g Dinatrium-ÄDTA und 5,85 g Natriumchlorid im Liter, durch Elektrolyse über 5 Std an der Quecksilberkathode bei — 0,8 V gegen eine Silberchloridelektrode gereinigt) versetzt und auf 10 ml aufgefüllt werden. Diese Lösung oder ein aliquoter Teil wird 5—10 min mit Stickstoff behandelt und polarographiert (0,3 V/sec, Spannungsdurchlauf 2 sec nach jeweils 5 sec). Der Spitzenstrom bei — 0,28 V gegen die Quecksilberbodenelektrode wird gemessen, um den Grundstrom korrigiert und mit Eichpolarogrammen verglichen. Der Spitzenstrom ist in $5 \cdot 10^{-7}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ m Uranyllösungen der Konzentration linear proportional. Von insgesamt 25 als Perchlorat zugesetzten Begleitelementen wirkt sich nur der Zusatz von Cr^{VI}, Cu, Fe^{III}, Mo^{VI}, Sn und Tl nachteilig auf das Ergebnis aus, ebenso ein W-Zusatz, wenn er mindestens das 50fache des Urangehalts beträgt. Sind mehr als 5 mg Al in der Endlösung enthalten, so entsteht eine Doppelspitze. Erze mit einem U_3O_8-Gehalt von 0,55% lassen sich nach dieser Methode mit einem Standardfehler von 1,9% analysieren. Bei U_3O_8-Gehalten unter 0,04% steigt die Abweichung der Ergebnisse im Vergleich zu fluorimetrischen Bestimmungen auf etwa 25%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 418—424 (1959). Austral. Atomic Energy Comm., Lucas Heights, N.S.W. (Australien). K. Cruse

Bei der Analyse von Titanschlacken und -erzen führen T. Amako, K. Ohashi, E. Hokoyama und H. Iwamatsu[1] den erforderlichen Aufschluß mit einem Gemisch von Borsäure und Kaliumhydroxyd durch. Das übliche Aufschlußgemisch Na_2O_2/Na_2CO_3 bzw. der Aufschluß mit NaOH allein greift das Tiegelmaterial zu stark an, wodurch die nachfolgende Titanbestimmung gestört wird. Der Aufschluß mit NaOH allein liefert zu niedrige Titanwerte. Diese Störungen werden durch das neue

Aufschlußgemisch vermieden. Die Innenwände des Tiegels bleiben glatt, das gebildete Kaliumtitanat ist genügend löslich, so daß Titanminderbefunde vermieden werden. Die Arbeitsweise ist einfach und bringt Zeitgewinn. *Titanschlacken* und *Rutil* können in 1—2 min, *titanhaltige Eisenerze* und *Ilmenit* mit einer Korngröße von 100 mesh in 2—3 min aufgeschlossen werden.

[1] Jap. Analyst. **8**, 791—795 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Titanium Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

Für die polarographische Bestimmung von Titan in 0,1—5% tantal- und niobhaltigen Konzentraten und in Erzen haben D. K. Banerjee, C. C. Budke und F. D. Miller[1] folgende einfache *Vorschrift* ausgearbeitet: Die Probe (0,1—0,15 g) wird mit 5 g Kaliumpyrosulfat im Platintiegel klar geschmolzen, die abgekühlte Schmelze mit 5—10 ml konz. Schwefelsäure unter Erwärmen klar gelöst und nach dem Abkühlen in 20 ml Wasser aufgenommen. Mit insgesamt 30 ml Schwefelsäure versetzt wird die Probelösung dann auf 100 ml aufgefüllt, so daß eine Lösung entsteht, die 5,4 m an Schwefelsäure und 0,2 m an Pyrosulfat ist. Die Lösung kann nach Begasen mit Stickstoff direkt bei 30° C polarographiert werden (t = 5,21 sec, m = 1,53 mg/sec bei −0,59 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, 37 cm Hg-Säule). Ausgewertet wird der Diffusionsstromunterschied bei 0 und −0,35 V, der mit Eichpolarogrammen verglichen wird. Die Capillare tropft lange Zeit störungsfrei, wenn man sie vor und nach der Verwendung einige Minuten in 5,4 m Schwefelsäure tropfen läßt. Die Titanstufe bei etwa −0,35 V ($E_{1/2}$) ist reversibel, der Diffusionsstromunterschied bei 0 und -0,35 V ist für 0—5 mg Ti/100 ml dem Gehalt linear proportional, der Anstieg dieser Differenz beträgt allerdings nur 1,8 μA. Ta, Nb, Fe, Sn, Mn und W beeinflussen das Ergebnis nicht. Größere Gehalte von Mo oder V stören, sie sind aber selten in Ta-Nb-Konzentraten oder Erzen enthalten. Bei Analysen von Konzentrat und Erz mit 1,02 bzw. 0,89% Ti betrug der Standardfehler 0,012 bzw. 0,021%. — Die ebenfalls bestimmte Diffusionsstromkonstante steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von J. J. Lingane und J. H. Kennedy[2] in 4 und 6 m Schwefelsäure.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1836—1839 (1959). U.S. Ind. Chemicals Co., Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 294 (1956); vgl. diese Z. **156**, 143 (1957). K. Cruse

Als Schnellverfahren zur Bestimmung von Titan in Reintitanschlacke benutzen K. Ono, E. Hokoyama und H. Iwamatsu[1] die Reduktion mit Aluminium und anschließende Titration mit $FeCl_3$-Lösung. Mit 1 g Aluminiummetall können bis zu 180 mg TiO_2 in einem Reduktor mit Bunsen-Rohr zu 3wertigem Titan ohne Verwendung von Schutzgas reduziert werden, wenn nur die anfängliche Salzsäurekonzentration 3—4 n ist und die Temperatur bei 80° C liegt. Die Titration mit $FeCl_3$-Lösung gelingt ebenfalls einwandfrei ohne Schutzgas, wenn die Temperatur der Lösung unter 50° C gehalten wird. 0,5% Cr, 0,25% V und 2,5% Sn rufen keine nennenswerten Störungen hervor. Bei TiO_2-Gehalten von 80—90% liegt die Reproduzierbarkeit des Verfahrens bei 0,2%, der Variationskoeffizient bei ± 0,3 bis 0,4%. Die Analysenzeit für 1 Probe beträgt 24 min.

[1] Jap. Analyst 8, 796—800 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Titanium Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

Ein Verfahren zur röntgenfluorescenzspektrometrischen Bestimmung von Zirkonium wird von M. Lucco Borlera[1] beschrieben. Untersucht werden *Quarzsande* und *Gesteine* mit einem Zirkoniumgehalt von 0,3—1,4%, *feuerfeste Materialien* mit 25% Zr und *Pyrophosphate*, ZrP_2O_7, $(ZrO)_2P_2O_7$ mit über 60% Zr. Die Ausrüstung besteht in einem handelsüblichen Philips-Norelco-Gerät mit

Lithiumfluoridkristall ($2\,d = 4{,}0276$ Å) und einer Wolframröhre, die mit 50 kV und 30 Milliamp. betrieben wird. In die Öffnung (24×36 mm, 4 mm tief) eines Aluminiumprobenhalters wird die Substanz gepreßt. In Anlehnung an das von I. Adler und J. Axelrod[2] für die Bestimmung von Niob in Bauxit angegebene Verfahren wird 1% Molybdän (Molybdänsäureanhydrid Merck) als innerer Standard der Analysensubstanz, die fein gemahlen und durch ein Sieb mit 8100 Maschen/cm² getrieben wird, zugegeben. Die Konzentration des Zirkoniums ist dem Intensitätsverhältnis $ZrK_\alpha = 0{,}788$ Å/$MoK_\alpha = 0{,}710$ Å proportional. Die Beeinflussung durch andere Begleiter wie TiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, CaO, SO_3, Al_2O_3 u. a. kann selbst bei kleinen Zirkoniumgehalten vernachlässigt werden. Als geringster Zirkoniumgehalt wurde 0,1% bestimmt, wofür eine Meßzeit von 192 sec erforderlich war. Der Analysenfehler war nicht höher als 3%, die Analysenzeit lag unter 40 min.

[1] Ann. Chimica **49**, 1865—1872 (1959). Metallurgia del Politechnico, Turin (Italien). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1002 (1955); vgl. diese Z. **150**, 236 (1956); vgl. auch Adler, I., u. J. M. Axelrod: J. opt. Soc. America **43**, 769 (1953); vgl. diese Z. **142**, 282 (1954). S. Eckhard

Eine polarographische Schnellmethode zur Bestimmung von Eisenspuren in kaustischem Alkali haben T. Saito und I. Muraki[1] ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß Fe^{II} und Fe^{III} in 3 m Kali- oder Natronlauge, die 0,1 Mol Mannit im Liter enhält (0,0005% Gelatine), im Konzentrationsbereich 0,5 – 3,0 µg/ml dem Eisengehalt linear proportional wachsende Stufen liefert. Wird stets die 1. Stufe ausgewertet und wird die Lösung nach der Mannitzugabe (0,1—0,3 m) 1 Std auf 90—95° C erhitzt, so daß das Eisenhydroxyd sich gelöst hat, so lassen sich Eisengehalte von etwa 5 ppm nach dieser Methode noch polarographieren.

[1] Jap. Analyst **8**, 707—710 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst., Osaka (Japan). K. Cruse

Calcium und Magnesium in Soda bestimmen T. Takagi und H. Imoto[1] mit Hilfe des früher beschriebenen selektiven Ionenaustauschers[2] wie folgt: Man macht die salzsaure Probelösung ammoniakalisch, filtriert das Eisen- und Aluminiumhydroxyd ab, setzt 10 g Austauscherharz zu, rührt 30 min lang, filtriert das Magnesium und Calcium enthaltende Harz ab, behandelt das Harz 20 min lang mit 50 ml 0,5 n Salzsäure und bestimmt in aliquoten Teilen Ca und Mg durch Titration mit 0,005 m ÄDTA-Lösung und photometrischer Endpunktsanzeige.

[1] Jap. Analyst **8**, 782—785 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyo Soda Mfg. Co., Ltd. (Japan). — [2] Takagi, T., u. H. Imoto: Jap. Analyst **7**, 565 (1958); vgl. diese Z. **168**, 461 (1959). Klaus Brodersen

Ein Verfahren für die Analyse sehr reinen Siliciumcarbids durch Neutronenaktivierung beschreiben L. F. Lowe, H. D. Thompson und J. P. Cali[1]. Sie bestrahlen entweder eine 100 mg- oder eine 1000 mg-Probe, je nach ihrem Reinheitsgrad, nach dem Waschen mit einem Flußsäure-Salpetersäure-Gemisch (1:1) und Nachspülen mit dest. Wasser im Brookhaven Reaktor mit einem durchschnittlichen Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{12}$ n/sec/cm²; dann zersetzen sie das Siliciumcarbid mit Chlor und Sauerstoff bei 1200—1250° C unter Anwendung einer Hochfrequenzinduktionsheizung, sammeln die induzierten Aktivitäten und analysieren sie. Sie finden so die *Verunreinigungen*, die vor allem aus ^{56}Mn, aber auch aus ^{64}Cu, ^{122}Sb, ^{99}Mo, ^{69}Zn, ^{65}Ni *und* ^{59}Fe bestehen. Das Verfahren macht sich die Tatsache zunutze, daß Siliciumcarbid einen niedrigeren mikroskopischen Absorptionsquerschnitt für Neutronen (0,09 barn) hat als Silicium (0,13 barn). Bei Verwendung von Siliciumcarbid als Halbleitermaterial muß man die Verunreinigungen bis zu einem Billionstel genau kennen. — *Ausführung.* Die Probe wird in

einem Quarzverbrennungsschiffchen ins Innere des Quarzverbrennungsrohres, das in einem Graphitofen ruht, gebracht, Die Vorlage wird mit 15—20 ml 2 n Salzsäure gefüllt, der Mikrogramm-Mengen von stabilen Isotopen der zu bestimmenden Elemente zugesetzt worden sind. Dann wird das System 5 min lang mit Chlor durchgespült (2—3 ml/min), und der Graphitofen dabei durch ein inertes Gas geschützt. Die Chlorierung wird bei 1200—1250° C bis zur völligen Umsetzung fortgesetzt (100 mg pulverisiertes Material brauchen etwa 0,75 Std, 150 mg festes Material 2 Std). Nach Beendigung der Chlorierung wird das Chlor durch Stickstoff oder Argon gründlich verdrängt. Dann wird Luft oder Sauerstoff über den Rückstand geleitet und die Temperatur auf Rotglut gebracht. Der Kohlenstoff verbrennt innerhalb 3—5 min zu CO_2. Nach dem Abkühlen werden alle Teile des Verbrennungsapparates mit konz. Flußsäure behandelt und die Lösungen einige Male mit Fluorwasserstoff abgeraucht, um Siliciumaktivität als Siliciumtetrafluorid zu entfernen. Von dem Rückstand, der in 6 n Salzsäure zu 100 ml gelöst wird, werden für die einzelnen Analysen Proben entnommen. Für die radiochemische Trennung und die Messung der induzierten Aktivitäten werden radiochemische Standardmethoden angewendet und die β-Aktivitäten mit Zählapparaten gezählt, die mit β-Strahler-Standards geeicht werden. Aus den Zerfällen/sec kann man die Zahl der verunreinigenden Atome berechnen. Unsicherheit $\pm 20\%$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1951—1953 (1959). Air Force Cambridge Res. Center, Bedford, Mass. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Noch 0,1 ppm Kupfer und 0,2 ppm Blei in 0,5 g Indiumarsenid, das durch Zonenschmelze gereinigt worden ist, lassen sich nach V. J. JENNINGS[1] polarographisch[2] bestimmen. — *Ausführung.* Man ätzt die Probe zunächst mit einer Mischung aus 8 ml konz. Salpetersäure, 1 ml Eisessig und 1 ml 40%iger Flußsäure, spült gut mit dest. Wasser ab, trocknet und wägt. Die Einwaage löst man bei 76° C in einem Polyäthylenbecherglas in 5 ml verdünnter Salpetersäure (1:4) und 1 ml Salzsäure (D 1,18). Nach etwa 30 min dampft man die klare Lösung unter einer Infrarotlampe zur Trockene ein (Dauer ~ 90 min), löst den Rückstand in 4 ml 1 m Phosphorsäure, und überführt die Lösung in die polarographische Zelle. Bei Verwendung eines Polyäthylenbechers gelingt dies ohne Mühe, da er nicht benetzt wird.

[1] Analyst **85**, 62—68 (1960). Services Electronics Res. Labs., Baldock, Herts. (England). — [2] MILNER, G. W. C., u. L. J. SLEE: Analyst **82**, 139 (1957).
KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von Fluor in Thoriumfluorid empfiehlt J. MALINOWSKI[1], das Fluor ähnlich wie bei der Fluoritanalyse in Lösung überzuführen und schließlich als CaF_2 zur Wägung zu bringen. — *Ausführung.* Die Probe von etwa 250 mg ThF_4 wird in einem Platintiegel mit 0,5 g feinem Quarzpulver und 5 g $NaKCO_3$ vermischt, darauf mit 1 g $NaKCO_3$ zusätzlich bedeckt und 30 min bei Rotglut geschmolzen. Die Schmelze wird mit heißem Wasser in eine Platinschale übergeführt und nach 2—3stündigem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad über Nacht stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird dann durch ein dichtes Filter in einen 600 ml-Becher abgegossen, der in der Schale zurückgebliebene Niederschlag wird mit Wasser in einen anderen Becher gespült, dort mit Wasser auf 200 ml verdünnt, mit 1 g $NaKCO_3$ versetzt und 2 min im Sieden erhalten. Hierauf filtriert man durch das oben benutzte Filter und wäscht 6 mal mit heißem Wasser. Zur Ausfällung der Kieselsäure wird das Filtrat (nach Neutralisieren mit verd. Salzsäure gegen Phenolphthalein) mit 4—5 g Ammoniumcarbonat versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht. Nach einigen Stunden wird durch Cellulosebrei filtriert, mit 0,5%iger Ammoniumcarbonatlösung gewaschen, das Filtrat mit Wasser auf

300 ml verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und nach Erwärmen zum Sieden mit 10 ml $CaCl_2$-Lösung (50 g kristallisiertes Calciumchlorid in 100 ml Wasser) gefällt. Nach dem Stehen über Nacht wird der Niederschlag in ein dichtes Filter mit Celluloseschicht filtriert, zunächst 4 mal mit kalter Waschflüssigkeit (3 ml 80%ige Essigsäure + 1 ml $CaCl_2$-Lösung im Liter), dann 2 mal mit kaltem reinem Wasser gewaschen, samt dem Filter in einem Platintiegel verascht, mit 3 –4 ml Flußsäure abgeraucht und bei 700—750° C zu konstantem Gewicht geglüht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 754 –755 (1959) [Polnisch]. Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Die komplexometrische Aluminiumbestimmung nach E. Wänninen und A. Ringbom[1] wird von A. Elo jr. und J. R. Polky[2] derart modifiziert, daß eine *Al-Schnellbestimmung in Crack-Katalysatoren auf Kieselsäurebasis* ermöglicht wird. Das Probegut wird wie üblich in Säure gelöst und die Hauptmenge an SiO_2 durch Filtrieren oder Dekantieren entfernt; die vollständige Abscheidung ist nicht erforderlich. Ein Teil des Filtrats entsprechend 0,2 mMol Al wird für die komplexometrische Titration verwendet, die in etwa 1 Std durchgeführt werden kann. In Abänderung des Wänninen-Ringbom-Verfahrens wird die Analysenlösung nach dem ÄDTA-Zusatz auf p_H 4,5 gebracht; dann wird Alkohol (Methanol, Äthanol oder n-Propanol) zugesetzt und das überschüssige ÄDTA mit 0,02 m Zirkoniumacetatlösung zurücktitriert. Für die p_H-Einstellung ist Orange IV ebenso geeignet wie Thymolblau. Die vollständige Reaktion zwischen Aluminium und ÄDTA ist unter den gewählten Bedingungen auch ohne Kochen sichergestellt, wodurch das Verfahren beschleunigt wird. Acetat, Ammonium, Borat, Carbonat, Chlorid, Chrom(III), Formiat, Hydroxylamin, Jodid, Lithium, Mangan(II), Nitrat, Orthophosphat, Kalium, Natrium, Sulfat, Sulfit, Thiosulfat und Wolfram stören bis zur 10fachen Molkonzentration des Aluminiums nicht. Mit dem Aluminium zusammen werden quantitativ titriert: Cd, Co, Cu, Ga, In, Fe^{II}, Fe^{III}, Pb, Ni, Th, Ti, V^{IV} und Zn. Mit dem Dithizonindicator reagieren und stören so: Ce^{IV}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Hg, Mo, V^{V}, Zr, Nitrit, Persulfat und Perjodat. Mit dem Aluminium oder Zink reagieren Citrat, Cyanid, Fluorid, Polyphosphat, Sulfid und Tartrat. Die Störung durch Polyphosphat kann durch Hydrolyse zu Orthophosphat beseitigt werden. Die anderen störenden Ionen sind mit Ausnahme von Eisen im allgemeinen in den Crack-Katalysatoren nur in so geringer Menge vorhanden, daß eine Abtrennung nicht erforderlich ist. Eisen wird in einer getrennten Probe colorimetrisch bestimmt und in Abzug gebracht. — Drei Analytiker führten insgesamt 120 Al-Bestimmungen an einem synthetischen Crack-Katalysator Silica-13% Al durch und erreichten eine Standardabweichung von 0,047% Al_2O_3.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 294 –295 (1960). Nalco Chem. Co., Chicago, Ill. (USA).

S. Eckhard

Die gaschromatographische Trennung von Titan(IV)-chlorid und Antimon(III)-chlorid mit Hilfe eines eutektischen Gemisches aus $BiCl_3$-$PbCl_2$ (89 Mol-% $BiCl_3$; FP 217° C) bei 240° ± 1° C mit 30 ml Stickstoff je Minute als Trägergas beschreiben R. S. Juvet und F. M. Wachi[1]. Die Verwendung einer Salzschmelze als flüssige stationäre Phase bringt es mit sich, daß der Dampfdruck der stationären Phase gegenüber den Dampfdrucken des zu trennenden Gemisches vernachlässigbar klein ist. Den Verff. gelang mit 35 µl Probe der Nachweis von Antimon(III)-chlorid (KP 225° C) (Retentionszeit etwa 12 min) in Titan(IV)-chlorid (KP 136° C) (Retentionszeit etwa 2 min), welches bei 27° C mit $SbCl_3$-Dampf gesättigt worden war.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 290—291 (1960). Univ. Urbana, Ill. (USA).

Klaus Brodersen

Zur Simultanbestimmung von Blei und Styphnat haben L. R. Leake und G. F. Reynolds[1] folgende polarographische Methode ausgearbeitet: 10 ml Bleistyphnatlösung (0,6 g/l; Vorsicht, explosiv) werden zu einer Mischung von 14 ml Natriumcitrat-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H-Wert 1,8 und 0,5 ml 0,1%iger Proteosepeptonlösung in 0,2% Phenol-haltigem Wasser (als Maximumunterdrücker) gegeben und auf 25 ml aufgefüllt. Die Lösung wird 5 min mit Stickstoff durchperlt und in folgender Weise polarographiert: Es wird zunächst von 0 bis −0,7 V gegen die Bodenelektrode polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}79\ mg^{2/3} sec^{-1/2}$ in Wasser bei offenem Stromkreis) und die Höhe der Stufe zwischen −0,1 und −0,3 V gemessen und mit Eichpolarogrammen verglichen. Die Stufe liefert den Styphnatgehalt. Da sich dieser irreversiblen Styphnatstufe nur eine sehr niedrige und wenig exakt auswertbare Bleistufe anschließt, wird zur Bleibestimmung die gleiche Lösung nach Einschalten einer Univector-Unit von 0 bis −0,7 V polarographiert, d. h. es wird die Ableitung des Polarogramms aufgenommen. Hier folgt der breiten Spitze für das irreversibel reduzierbare Styphnat die ausgezeichnet getrennte und, da reversibel, sogar höhere Bleistufenspitze bei −0,5 V, die ebenfalls durch Vergleich mit Eichpolarogrammen ausgewertet wird. Bei Testanalysen mit 3,24, 3,24 und 3,74 mg Styphninsäure je 25 ml und entsprechend 2,76, 3,26 bzw. 2,76 mg Blei je 25 ml liegt der Fehler unter ±5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 255–260 (1959). British Ministry of Supply, Royal Arsenal, Woolwich, London (England). K. Cruse

Die Bestimmung des Sauerstoffs in dem von *Bleiakkumulatoren* während der Ruhezeit und Entladung entwickelten Gasgemisch ist nach einem Vorschlag von Z. Zagórski[1] nach einer halbkontinuierlichen Methode polarographisch, etwa alle 30 min, ausführbar. Man leitet das zu untersuchende Akkumulatorengas in einen Gasometer mit Niveaugefäß, um sein Volumen zu messen. Ein Bruchteil des Gases passiert durch eine Zweigleitung das Polarographiergefäß, das 5%ige Schwefelsäure enthält. Als Kathode dient die Quecksilbertropfelektrode, als Anode das Bodenquecksilber. Gemessen wird die erste Sauerstoffstufe, die gut entwickelt ist. Maximumunterdrücker müssen nicht zugegeben werden. Da die Sauerstoffkonzentration in wäßriger Lösung dem Partialdruck des Sauerstoffs im Gasgemisch direkt proportional ist, das sich mit der Lösung im Kontakt befindet, errechnet sich der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches aus Prozent $O_2 = a \cdot x/b$, worin a die Vol-% Sauerstoff der Luft, b die Stärke des Diffusionsstroms bei Sättigung der Lösung mit Luft und x die gemessene Diffusionsstromstärke nach dem Durchleiten des zu messenden Gases bedeuten. Temperaturkorrekturen im Intervall 16–25° C sind nicht erforderlich, da der Temperaturkoeffizient des Sauerstoffdiffusionsstroms je Grad + 2%, der der Sauerstofflöslichkeit − 2% je Grad beträgt, so daß sich die Abweichungen kompensieren.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 361–364 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentral-Labor. f. Accumulatoren u. Zellen, Poznań (Polen). H. Freytag

Hexaäthylblei und Triäthylbleichlorid lassen sich nach J. E. de Vries, A. Lauw-Zecha und A. Pellecer[1] neben Tetraäthylblei einfach polarographisch bestimmen, wenn im Methanol-Benzol-Gemisch (1:1) mit Lithiumchlorid (0,3 m) als Leitsalz gearbeitet wird. Hexaäthylblei liefert eine anodische Stufe bei $E_{1/2}$ = −0,24 V, Triäthylbleichlorid eine kathodische Stufe bei −0,98 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode (Tetraäthylblei ist indifferent). Die Stufenhöhe ist für 10^{-4} bis 10^{-3} m Lösungen von Hexaäthylblei (mindestens 2 mg/25 ml) der Konzentration proportional, wenn stets für gründliche Säuberung der Meßzelle mit Aceton, Wasser und Benzol-Methanolgemisch gesorgt, in sauerstofffreier Lösung (10 min Stickstoff,

der vorgesättigt ist) und in Stickstoffatmosphäre polarographiert wird ($m = 1{,}38$ mg/sec in Luft bei offenem Stromkreis, $m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}587$ $mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$ bei $25 \pm 0{,}2°$ C). Das gleiche gilt für die Triäthylbleichlorid-Analyse. Das der Triäthylbleichlorid-Stufe folgende Maximum bei $-1{,}4$ V stört die Analyse nicht. Hexaäthylbleilösungen zersetzen sich mit der Zeit unter Bildung von Triäthylbleichlorid (in 60 min 4,4%, in 3 Tagen 20,8% Triäthylbleichlorid).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1995—1997 (1959). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. (USA). K. Cruse

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in festen Brennstoffen entwickeln W. Radmacher und A. Hoverath[1] aus dem Sheffield-Hochtemperatur-Verfahren. Die Verbrennung kann jetzt bei 1050° C statt bei 1350° C vorgenommen werden, die Einwaage beträgt nur 60 mg, die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs wird von 300 auf 50 ml/min herabgesetzt. Die Absorptionsgefäße wiegen mit Füllung nur 65 g und können schon 5 min nach der Verbrennung zurückgewogen werden. Alle festen Brennstoffe können unabhängig von ihrer Zusammensetzung nach der gleichen Arbeitsweise analysiert werden. Eine Bestimmung dauert etwa 25 min. — *Apparatur.* Das Verbrennungsrohr aus Quarzglas (980×12 mm, 1,5 mm Wandstärke) enthält eine 280 mm lange Adsorptionszone aus 12 g Silberwolle. In die anschließende 60 mm lange Capillare ragt zur Vermeidung von Wasserdampfkondensation ein Silberdraht. Die beim Sheffield-Verfahren gebräuchliche Mangandioxyd-Zone ist hier nicht notwendig. Die Absorptionsgefäße (Abb. 1) sind mit gleichen Gefäßen, die mit trockenem Kaliumnitrat gefüllt sind, austariert. Diese Gegengewichte hängen während der Bestimmung neben den Absorptionsgefäßen. Die Tonscherben im Kohlendioxydabsorptionsgefäß gewährleisten den ungehinderten Durchgang des Gases durch das Gefaß. Eine Neufüllung wird so erst nach 40 Bestimmungen notwendig. Der Sauerstoff wird zur Reinigung durch ein Quarzrohr mit CuO bei 650 –700° C und durch 3 Trockentürme mit Blaugel, Natronasbest und Magnesiumperchlorat geleitet. – *Arbeitsweise.* Der bewegliche Ofen (300 mm) wird auf 1050° C, der feststehende Ofen (300 mm) über der Adsorptionszone auf 640° C erhitzt. Die Absorptionsgefäße werden mit Sauerstoff gespült und auf 0,0001 g genau gewogen. Man leitet Sauerstoff durch die Apparatur und schiebt die Einwaage in einem ausgeglühten und im Exsiccator ausgekühlten Porzellanschiffchen in das Rohr bis dicht an den beweglichen Ofen heran. Der bewegliche Ofen wird mit einer Geschwindigkeit von 10 mm min automatisch gegen den Gasstrom über das Schiffchen bewegt. Genau über dem Schiffchen läßt man 10 min stehen. Dann werden die Absorptionsgefäße abgenommen, verschlossen und nach 5 min zurückgewogen. — Das Silber wird nach etwa 150 Bestimmungen regeneriert. Dazu wird das Rohr mit

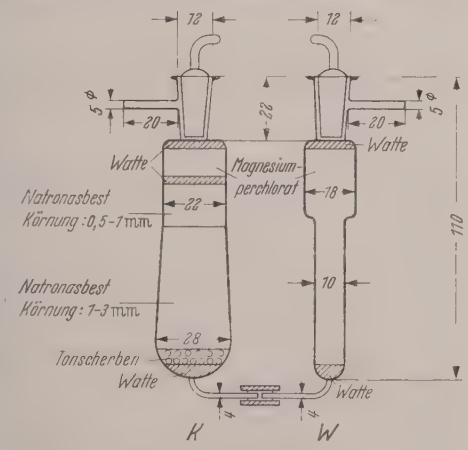


Abb. 1. Absorptionsgefäße nach Radmacher u. Hoverath

Stickstoff gespült und das Silber bei 640° C mit Wasserstoff reduziert. Nach Spülen mit Stickstoff ist das Rohr wieder einsatzfähig. — Bei diesem Verfahren beträgt die Standardabweichung für die Kohlenstoffbestimmung $\pm 0{,}11\%$, für die Wasserstoffbestimmung $\pm 0{,}05\%$. Bei einem Vergleich mit dem genormten Halbmikro-Pregl-Verfahren zeigt sich, daß bei 228 Bestimmungen der Mittelwert des vorgeschlagenen Verfahrens bei Kohlenstoff etwa $0{,}046\%$ höher liegt, bei Wasserstoff liegt er $0{,}013\%$ tiefer.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 52—54 (1960). Brennstoffchem. Inst., Ruhrkohlenberatung GmbH., Essen. MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von sehr geringen Mengen Arsen in Erdölen reichern G. W. POWERS jr., R. L. MARTIN, F. J. PIEHL und J. M. GRIFFIN[1] das Element, welches wahrscheinlich als Alkylarsin vorliegt, auf einer Silicagelsäule, die mit konz. Schwefelsäule getränkt ist, an und waschen es dann mit konz. Schwefelsäure, 70%iger Perchlorsäure und konz. Salpetersäure wieder aus. Die Lösung wird erhitzt, um die organische Substanz zu zerstören; wird sie dabei dunkel, so wird noch mehr Salpetersäure zugegeben, wird sie orange, so werden einige Tropfen Perchlorsäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit gesätt. Ammoniumoxalatlösung, Isopropylalkohol, 15%iger KJ-Lösung und Zinn(II)-chloridlösung (40 g in 100 ml konz. Salzsäure) versetzt. Unter Rühren gibt man $6 \pm 0{,}1$ g Zink (20 mesh) zu und rührt 75 min, wodurch das gesamte Arsen als AsH_3 ausgetrieben wird. Das entweichende Gas geht zunächst über Baumwolle, die mit Bleiacetatlösung getränkt ist und dann durch das Absorptionsgefäß, in dem sich 3 ml Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung (siehe unten) befinden. Wird die Baumwolle fast vollständig schwarz, so muß die Analyse verworfen werden, da dann H_2S in die Absorptionslösung gelangt sein kann. — Schließlich wird der Arsengehalt colorimetrisch in der Absorptionslösung mit einer 1 cm-Zelle bei 540 nm gegen eine Lösung von Silberdiäthyldithiocarbaminat gemessen. Die Werte können einer Eichkurve entnommen werden. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Zur Darstellung der *Silberdiäthyldithiocarbaminatlösung* wird 0,1 m $AgNO_3$-Lösung unter kräftigem Rühren bei etwa 8° C langsam zum gleichen Volumen einer 0,1 m Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminattrihydrat gegeben. Nach dem Filtrieren wird 3mal mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Für die Reagenslösung wird 1 g des Salzes in 200 ml Pyridin gelöst, welches mit aktivem Al_2O_3 und Silicagel gereinigt worden ist.

Eine weitere Methode zur *Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Arsen im Erdöl* wird von D. K. ALBERT und L. GRANATELLI[1] beschrieben. Die abgewogene Probe wird in einer Knallgasflamme verbrannt, die Verbrennungsgase werden durch 50 ml 1%ige Natronlauge absorbiert. Das Arsen wird dann, wie vorstehend beschrieben, zu Arsenwasserstoff reduziert und mit Silberdiäthyldithiocarbaminat colorimetrisch ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1589—1593 (1959). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. und Utah Oil Refining Co., Salt Lake City, Utah (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1593—1596 (1959). American Oil Co., Texas City, Tex. (USA). G. DENK

Schwefel und Chlor in Erdölprodukten (Benzin, Ölen), in Insecticiden und Herbiciden bestimmen T. C. YAO und F. W. PORSCHE[1] durch die *Röntgenstrahl-Flurescenz* mittels eines käuflichen Röntgenstrahl-Spektrographen (Norelco three position x-ray spectrograph). Bis $0{,}002\%$ Cl bzw. S können noch bestimmt werden. Genaue apparative Angaben sind in der Arbeit enthalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2010—2012 (1959). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). E. BAYER

Über die Schnellanalyse von Petroleumkoks berichten A. L. Conrad und J. K. Evans[1]. Die Standardmethode nach ASTM D 271[2] zur Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen und Asche konnten durch die Verwendung eines Induktionsschmelzofens (Leco Model 521 A) so modifiziert werden, daß die Bestimmung in 1 Std (bisher 8) durchgeführt werden kann. 1 g getrocknete, fein zerriebene Probe wird in einem Platintiegel im Stickstoffstrom innerhalb 5—6 min von 760 auf 950° C erhitzt. Auf dieser Temperatur wird genau 6 min gehalten. Der nach Erkalten festgestellte Gewichtsverlust entspricht den *flüchtigen Bestandteilen*. Anschließend wird im Sauerstoffstrom 15—20 min bei 950° C verascht. Die *Asche* wird nach dem Auswägen zur Bestimmung der Metalle *Eisen*, *Nickel*, *Vanadium* und *Silicium* durch Schmelzen mit Natriumcarbonat-Borsäure (2:1) aufgeschlossen. Nach Lösen der Schmelze in verd. Säure werden die genannten Elemente in aliquoten Teilen der Lösung nach bekannten photometrischen Methoden bestimmt, und zwar Eisen mit o-Phenanthrolin, Nickel mit Dimethylglyoxim, Vanadium mit Diphenylbenzidin und Silicium mit Ammoniummolybdat. Die Abweichungen von den ASTM-Verfahren betragen für flüchtige Bestandteile 0,4%, für Asche 0,01% und für die Metalle 0,002%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2015—2017 (1959). Standard Oil Co. (Ohio), Cleveland (USA). — [2] Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa. „Standards on Coal and Coke", Designation D 271—48. H. Garschagen

Monomeres Acrylnitril läßt sich nach G. C. Claver und E. M. Murphy[1] im *Copolymerisat von Acrylnitril und Styrol* ohne besondere Vorarbeiten einfach nach Auflösen in N,N'-Dimethylformamid polarographisch bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* 2,5 g des Copolymerisats werden in 50 ml Dimethylformamid gelöst, welches zuvor 30—40 min mit Stickstoff behandelt worden ist. Mit einer an Tetrabutylammoniumjodid 0,2 m Dimethylformamidlösung, die 10% Wasser enthält, wird dann auf 100 ml aufgefüllt, abermals 20 min mit Stickstoff behandelt und von −1,3 bis −2,3 V gegen die Quecksilberbodenelektrode polarographiert ($m^{2/3} t^{1/6}$ = 1,42 $mg^{2/3} sec^{-1/2}$ bei −1,6 V). Die um den Grundstrom korrigierte Höhe der Stufe bei $E_{1/2}$ = −1,63 V ist der Konzentration an Acrylnitril von 30 bis zu 200 ppm proportional. Die Eichkurven werden an einem Copolymerisat aufgenommen, welches durch Fällen mit Methanol aus einer Lösung in Methyläthylketon vom monomeren Acrylnitril befreit und 4 Tage bei 50° C und 500 mm Druck getrocknet wurde. Monomeres Styrol ist ohne Einfluß auf die Analyse, die auf ± 3,6% genau gelingt. Die Ergebnisse sind bei höherem oder geringerem Wassergehalt schlechter reproduzierbar.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1682—1683 (1959). Monsanto Chemical Co., Springfield, Mass. (USA). K. Cruse

Zur colorimetrischen Bestimmung von Diäthyl-, Dibutyl- und Dioctylphthalat in Treibmitteln benutzt G. Norwitz[1] die von R. F. Goddu, N. F. Le Blanc und C. M. Wright[2] beschriebene Hydroxamsäuremethode. — *Arbeitsweise.* Eine etwa 10 mg Phthalat enthaltende Probemenge wird mit 20 ml wasserfreiem Äthyläther 1 Std am Rückfluß gekocht. Der Äther wird in einem Wasserbad von 60° C abgedampft. Man gibt 10 ml Eisessig hinzu, kühlt ½ min unter Leitungswasser, versetzt mit 10 ml 50%iger Natriumacetatlösung und 10 ml 20%iger Titan(III)-chloridlösung, um störendes Nitroglycerin und Dinitrotoluol zu reduzieren. Der Erlenmeyer-Kolben wird mit einem Glasstopfen verschlossen, 1 min geschüttelt und 2 min stehen gelassen, dann wird mit Wasser auf 200 ml verdünnt und in einem Scheidetrichter 3 mal mit Petroläther (85, 50 und 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden 30 sec mit 25 ml 50%iger Natriumcarbonatlösung

geschüttelt, die organische Phase wird in einen 250 ml-Kolben übergeführt und der Petroläther aus einem siedenden Wasserbad abgedampft. Zum Rückstand gibt man 5 ml 95%iges Äthanol sowie 3 ml Hydroxylamin-Natriumhydroxydreagens (Herstellung vgl.[2]), bedeckt den Erlenmeyer-Kolben mit einem 50 ml-Becherglas und erwärmt 30 min in einem Trockenschrank auf 65—67° C, wobei Bildung der Hydroxamsäuren erfolgt. Man kühlt 1 min unter Leitungswasser, dann mindestens 7 min in Eiswasser, spült mit Eisenperchloratlösung (siehe unten) quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die Lösung wird bei 650 nm gegen einen analog angesetzten Blindwert photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Eichkurven, die in analoger Weise aus den reinen Phthalaten aufgestellt werden. Bei Anwesenheit anderer Ester, z. B. Triacetin, versagt die Methode, ebenfalls läßt sie sich nicht auf Dimethyl- und Diphenylphthalat anwenden. — *Eisenperchloratlösung.* 1,60 g reinstes Eisen werden in 20 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst, mit 20 ml Wasser in einen 200 ml-Meßkolben übergeführt und mit 95%igem Äthanol aufgefüllt. 40 ml dieser Lösung werden mit 12 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und mit 95%igem Äthanol auf 1 l verdünnt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2012—2015 (1959). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1251 (1955); vgl. diese Z. **150**, 430 (1956). H. Garschagen

Zur Bestimmung des in Polystyrolperlen eingeschlossenen Calciumhydroxylapatits führen G. Mino und C. M. Judson[1] die Polymerisation von Styrol bei Gegenwart von Apatit mit dem radioaktiven Isotop ^{32}P aus und messen anschließend die Aktivität der Perlen mit dem Geigerzähler. Bestimmt wird die gesamte in der Perle enthaltene Apatitmenge und die durch Säuren weglösbare, an der Oberfläche haftende Menge. Aus der Differenz ergibt sich dann der eingeschlossene Apatit. Die Versuche zeigen, daß dessen Konzentration mit der Größe der Perlen wächst. Daraus wird geschlossen, daß größere Perlen durch Vereinigung kleinerer entstehen, an deren Oberfläche Apatit haftet. – Die Versuche wurden durchgeführt, weil Styrol bei Gegenwart unlöslicher Substanzen, z. B. Apatit, tropfenförmig polymerisiert wird und nur ein Teil des Apatits durch Säurebehandlung wieder entfernt werden kann.

[1] J. appl. Polymer Sci. **2**, Nr. 5, 203—204 (1959). Amer. Cyanamid Comp., Stanford, Conn. (USA). G. Denk

Bei Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien nach der Vorschrift von H. Ritter und F. Gude[1] (quantitative Zerlegung des Adduktes von Dicyclopentadien und Phenylazid durch Säuren und Bestimmung des dabei entstehenden Stickstoffs) kommt S. Higuchi[2] zu folgendem Ergebnis: Das nach[3] hergestellte Phenylazid muß mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen werden, da es anscheinend Verunreinigungen enthält, die mit Dicyclopentadien reagieren. Für Proben, deren Dicyclopentadiengehalt über 10% liegt, ist das Verfahren für konzentrierte Proben anzuwenden, während bei niedrigen Dicyclopentadienkonzentrationen nach dem Verfahren für verdünnte Lösungen gearbeitet werden muß. Cyclopentadien, welches leicht in Dicyclopentadien übergeht, wird vorher auf einem 60—70° C heißem Wasserbad bei vermindertem Druck abgedampft. Schwefelkohlenstoff, Thiophen und Dicyclopentadienoxyd stören nicht. Bei einem Indengehalt von 70% werden 2% Dicyclopentadien vorgetäuscht (10 Abb. und 13 Zahlentafeln im Oirginal!).

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 173 (1957). — [2] Brennstoff-Chem. **41**, 20—25 (1960). Werk Yokohama der Tokyo Gas AG (Japan). — [3] Organic Synthesis Bd. 22, S. 96. H. Garschagen

Die bei der katalytischen Oxydation von o-Xylol anfallenden Reaktionsprodukte werden von H. E. Lumpkin und D. E. Nicholson[1] massenspektrographisch und infrarotanalytisch untersucht, nachdem durch Extraktion, Destillation und Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd eine Vortrennung erreicht worden ist. Als Hauptbestandteile nach der Oxydation werden von den Verff. *o-Toluylsäure, Phthalid, Phthalsäure, o-Toluylaldehyd, Benzoesäure, o-Xylol-o-toluylsäure, o,o'-Dimethyldibenzyl* sowie *C_{15}- und C_{16}-Diarylkohlenwasserstoffe* gefunden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 74—77 (1960). Humble Oil & Refining Co., Baytown Tex. (USA). H. Garschagen

Für die Bestimmung von 1-Naphthalinessigsäure neben 1,5-Naphthalindiessigsäure in technischer α-Naphthylessigsäure haben L. Wiechećˊ und K. Hetnarska[1] ein verteilungschromatographisches Verfahren entwickelt. Als Träger dient aus Wasserglas hergestellte Kieselsäure[2], die mit einer Standardpufferlösung von p_H 6 als stationärer Phase getränkt wird; die mobile Phase bilden Benzol zum Eluieren der 1-Naphthalinessigsäure und Äthyläther zum Eluieren der 1,5-Naphthalindiessigsäure. — *Ausführung.* Die Chromatographiesäule (17 cm Höhe und 1,9 cm Innendurchmesser) wird gefüllt mit einer Suspension von 5 g Kieselsäure in 6 ml Standardpufferlösung (p_H 6), der man 30 ml mit dem Puffer gesätt. Benzol beimengt. Man preßt die Trägerschicht mit Preßluft auf 9 cm Höhe zusammen, bringt 100 mg der trockenen zu untersuchenden Probe auf die Säule und spült mit 2 ml Benzol nach. Der weitere Zufluß der mobilen Phase (Benzol) wird so eingestellt, daß die Strömungsgeschwindigkeit 2 ml Eluat/min beträgt. Das Eluat wird in 2 ml-Fraktionen gesammelt, und diese werden nach Zufügen von Wasser und Abdestillieren des Benzols gegen Phenolphthalein mit 0,05 n Natronlauge titriert. Zum völligen Auswaschen der 1-Naphthalinessigsäure aus der Säule sind etwa 17–20 Fraktionen notwendig. Bei der Berechnung ist der Blindwert (NaOH-Verbrauch des gesamten Benzolvolumens) zu berücksichtigen. Die auf der Säule zurückgehaltene 1,5-Naphthalindiessigsäure wird danach mit Äthyläther (vorher mit der Pufferlösung von p_H 6 gesätt.) ausgewaschen. Man fängt etwa 20 Fraktionen von je 8 ml Volumen auf und titriert wie angegeben. — Die Bestimmung des Gehalts der technischen α-Naphthylessigsäure an der als Hauptverunreinigung vorhandenen 1,5-Naphthalindiessigsäure kann verkürzt werden, indem man in einer Probe den Gesamtgehalt an Säuren titrimetrisch bestimmt und in einer zweiten Probe nur den Gehalt an 1-Naphthalinessigsäure mittels Verteilungschromatographie auf die oben angeführte Weise ermittelt. Aus der Differenz beider Bestimmungen wird der Gehalt an 1,5-Naphthalindiessigsäure errechnet; der durchschnittliche relative Fehler der Diessigsäurebestimmung beträgt −0,67%. Die Säulenfüllung kann ohne Austausch für 10 Analysen benutzt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 747–752 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. organ. Ind., Warszawa (Polen). — [2] Gordon, A. H., A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge: Biochemic. J. **13**, 37 (1943). M. Hřivnáč

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur reduktometrischen Bestimmung von Kupfer in einigen pharmazeutischen Präparaten mit hohem Kupfergehalt und *zur indirekten Bestimmung reduzierender Zucker nach Umsetzung mit Fehlingscher Lösung* eignet sich nach A. Berka und J. Zýka[1] die Titration mit *Hydrochinonlösung.* In acetatgepufferter, Ammoniumchlorid und Rhodanid enthaltender Lösung wird zweiwertiges Kupfer glatt zu einwertigem reduziert, während Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird. 1 ml 0,1 n

Hydrochinonlösung entspricht 6,354 mg Cu. An Stelle der Hydrochinonlösung kann auch *Hydrazinsulfatlösung* als Maßflüssigkeit dienen, doch sind damit keine Vorteile verbunden. — *Ausführung.* Zur Analyse von *Derla-Tabletten Spofa* (Zusammensetzung: 60% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 10% $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 10% H_3BO_3, 10% $NaHCO_3$ und 10% Weinsäure) löst man 0,1 g in etwa 35 ml Wasser, versetzt mit 25 ml 10%iger Acetatlösung, 3 g Ammoniumchlorid und 10 ml 10%iger Ammoniumrhodanidlösung und titriert potentiometrisch mit 0,1 n Hydrochinonlösung. Das Inflexionspotential liegt bei 220 mV und der Potentialsprung für 0,02 ml beträgt etwa 50 mV. — Von *Chronicin-Salbe VCHZ* (10 g Vaselin, 0,025 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.025 g Kupfercitrat und 0,12 g Adrenalin) löst man 10 g in 30 ml Chloroform, gibt 3—5 ml Schwefelsäure (1:1) zu, neutralisiert mit NaOH-Lösung und verfährt weiter wie oben. — *Zur Bestimmung reduzierender Zucker* (Glucose) versetzt man die 4—85 mg Zucker enthaltende Lösung mit 10 ml Fehlingscher Lösung I und 10 ml Lösung II und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Das Gemisch wird in 3 min zum Kochen gebracht und nach genau 2 minutigem Sieden abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, Filtrat und Waschwässer werden mit Wasser auf 100 ml ergänzt. Eine Abnahme von 25,0 ml wird mit etwa 0,6 ml Schwefelsäure (1:1) neutralisiert. Dann gibt man 5 g Na-Acetat, 6 g Ammoniumchlorid, 10 ml 10%ige Ammoniumrhodanidlösung zu, verdünnt mit Wasser auf etwa 70 ml und titriert mit 0,1 n Hydrochinonlösung. Ein Blindversuch ist nötig. 1 ml 0,1 n Hydrochinonlösung ist 1 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung in der Tabelle von Schoorl äquivalent.

[1] Československ. Farmac. 8, 576—577 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Zur Mikrobestimmung von Gold in Arzneimitteln empfehlen J. Doležal, M. Höfer und J. Zýka[1] die potentiometrische Titration mit *Hydrochinonmaßlösung.* 1 µg Au kann noch bei Verwendung von 0,0001 n Maßlösung in einem Volumen von 10—20 ml mit etwa —5% Fehler bestimmt werden. Bei der Bestimmung von 50 µg Au beträgt der Fehler etwa —1%. Die Fehler werden zum Teil durch die freiwillige Reduktion des dreiwertigen Goldes bei der weitgehenden Verdünnung verursacht. Um diese Fehler nach Möglichkeit auszuschalten, soll die Titration unmittelbar nach dem Verdünnen erfolgen. Als Indicatorelektrode dient ein kleines Platinblech, als Bezugselektrode die gesätt. Kalomelelektrode. Die Titration kann im p_H-Bereich 2—7 durchgeführt werden. Chlorid-, Phosphat-, Nitratanionen stören auch in großen Überschüssen nicht, Sulfationen sind nur in der gleichen Konzentration wie die Goldionen zulässig. Königswasser stört nicht, wenn es auf p_H 2 verdünnt wird. 1 ml 0,1 n Hydrochinonlösung entspricht 6,5733 mg Au. — *Arbeitsvorschriften.* Von *Chrysothios* (Dinatriumsalz der Aurothioäpfelsäure mit etwa 45% Au) löst man 30 mg in 0,5 ml Königswasser, verdampft zur Sirupkonsistenz, verdünnt mit Wasser auf 250 ml und verwendet 5 ml dieser Lösung zur Titration mit 0,01 n Hydrochinonlösung. Man kann auch 30 mg Probe in Wasser lösen, mit 0,5 g KBr und 5 ml Salpetersäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand in heißem Wasser lösen und 30 min lang mit 1 Tr. Quecksilber schütteln. Das Gold geht dabei zunächst in Amalgam über, aus dem das Quecksilber aber durch die Salpetersäure herausgelöst wird. Das abgeschiedene Gold wird abfiltriert, in Königswasser gelöst und wie oben weiterbehandelt. — Aus *Aurubin*-Dragées ($RbAuCl_4$ mit Zusätzen, 1,1% Au) löst man die Zuckerschicht mit Wasser, verascht den Rückstand, laugt ihn dann mit 2 ml Königswasser und darauf folgend mit insgesamt etwa 300 ml Wasser aus, verdampft die Lösung bis fast zur Trockne, füllt auf 100 ml auf und verwendet 5 ml zum Titrieren. — *Ölhaltige Präparate* [*Oleo-Chrysobiose* (Aurothiolactobiose), *Solganal B-Oleosum*

(Aurothioglucose)] werden zunächst vorsichtig verbrannt, ohne daß die Suspension Feuer fängt. — *Sanochrysin* (Natrium aurothiosulfuricum, $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$) wird in Wasser gelöst, dann mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung reduziert. Das Gold wird abfiltriert, in Königswasser gelöst und wie üblich weiterbehandelt. — Die Originalarbeit enthält ferner Arbeitsvorschriften für die Goldbestimmung in *Lopion* (Natriumsalz von N-[o-Carboxyphenyl]-N′-allylaurothioharnstoff) und in *Aurophos* (Natriumauro-aminoarylphosphinic-hyposulfurosum).

[1] Československ. Farmac. 8, 557—561 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

J. Doležal, M. Höfer und J. Zýka[1] benutzen das vorstehende Verfahren auch zur *Bestimmung kleiner Mengen Gold im Urin* (von goldhaltigen Arzneimitteln herrührend). — *Ausführung.* 50 ml Harn werden mit 4 ml konz. Salpetersäure unter Zusatz von 1 Tr. Octylalkohol auf etwa 5—10 ml abgedampft und dann in einem Kjeldahl-Kolben zur Trockne gebracht und verbrannt. Nach dem Abkühlen gibt man 3 ml Königswasser zu, trocknet wieder, glüht vorsichtig, läßt wieder abkühlen, setzt weitere 3 ml Königswasser zu und verdampft fast zur Trockne. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit 5%iger Alkalilauge bis zur blauen Färbung von Bromkresolgrün neutralisiert, mit 1 Tr. konz. Salzsäure versetzt (p_H der Lösung etwa 4,5), zum Sieden erwärmt und mit 0,001 n Hydrochinonlösung titriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes setzt man je 0,05 ml der Maßlösung zu. Bei niedrigem Goldgehalt (20 μg) wird eine bekannte Menge Goldchlorid zugegeben und von dem Resultat abgerechnet.

[1] Československ. Farmac. 8, 578—579 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Zur radiometrischen Bestimmung von Zink in Salben, Pasten, Streupudern usw. verwenden J. Tölgyessy, M. Šaršúnová und J. Majer[1] eine bereits früher[2] beschriebene einfache Arbeitsweise. — *Ausführung.* Etwa 0,3—0,5 g der Probe werden mit 10 ml verd. Salzsäure auf dem Drahtnetz erwärmt, bis die Vaselinschicht klar ist. Dann werden verd. Schwefelsäure und eine Lösung von 5 g Ammoniumsulfat in 20 ml warmem Wasser zugegeben. Das heiße Gemisch wird über Watte filtriert und das Filtrat nach dem Abkühlen auf 50 ml aufgefüllt. Davon werden 5 ml in ein Zentrifugierglas pipettiert und mit 0,2 ml $^{65}ZnCl_2$ so markiert, daß 0.2 ml der markierten Lösung 3000—5000 Imp./min zeigen. Man pipettiert 0,2 ml dieser Lösung in ein Aluminiumschüsselchen, trocknet und mißt die Aktivität. In das Zentrifugierglas mit der markierten Lösung werden etwa $^2/_3$ der zum Erreichen des Äquivalenzpunktes nötigen Menge 0.025 m Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird zentrifugiert, in 0.2 ml der klaren überstehenden Lösung bestimmt man nach dem Abdampfen und Trocknen die Aktivität. Man gibt dann eine weitere Menge der Maßlösung zu und mißt wieder. Aus den erhaltenen Werten zeichnet man in üblicher Weise die Titrationskurve und entnimmt ihr den Wert F der Aktivität im Äquivalenzpunkt. Der gesuchte Zinkgehalt in Milligramm wird nach folgender Formel berechnet: $mg\ Zn = [(I_1 - F) \cdot V \cdot V_0 \cdot A]/[I_1 V_0 + FV - I_2(V_0 + V)]$. Es bedeuten: I_1 die Aktivität der Lösung vor der Zugabe des Fällungsmittels, V das Volumen des zugegebenen Fällungsmittels, V_0 das Anfangsvolumen der untersuchten Lösung, A einen empirischen Faktor (mg-Äquivalent), I_2 die Aktivität der Lösung nach Zugabe des Fällungsmittels, F die Aktivität der Lösung im Äquivalenzpunkt.

[1] Československ. Farmac. 8, 565—566 (1959) [Slowakisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR). — [2] Majer, J., M. Šaršúnová u. J. Tölgyessy: Pharmazie **14**, 218 (1959); vgl. diese Z. **176**, 310 (1960). Z. Stejskal

Bestimmung von Arsenat in Lösungen der Natriumsalze von Monomethyl- und Dimethylarsinsäure. Das von D. Małysz[1] beschriebene Verfahren besteht in der papierchromatographischen Abtrennung des Arsenats und seiner darauf folgenden colorimetrischen Bestimmung. Das Arsenat tritt in den Lösungen der Alkylarsinsäuren als Verunreinigung oder als Zersetzungsprodukt auf. — *Arbeitsweise.* Zur *qualitativen Trennung* trägt man von Lösungen, die etwa 0,1 g Substanz in 10 ml enthalten, 50—350 μg entsprechende Mengen auf Rundfilter von 9,5 oder 11 cm ∅ auf und chromatographiert mit dem Gemisch n-Butanol-Eisessig-Wasser (100:20:38). Das Sichtbarmachen der Ringe geschieht am einfachsten mit 10%iger Kaliumjodidlösung (Braunfärbung, nach einigen Stunden verschwindend). Weitere Nachweise, die in der Originalarbeit näher beschrieben sind, beruhen auf den Umsetzungen mit Lösungen von Hypophosphit, Oxin + $FeCl_3$ oder Molybdat + Hydrazinsulfat. — Zur *quantitativen Bestimmung* verwendet man Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 von 2 cm Breite und 23 cm Länge und trägt mit einer Mikropipette die zu untersuchende Lösung, 25—400 μg Substanz entsprechend, auf. Anschließend verfährt man nach den Angaben von Z. Margasiński, A. Szymańska und L. Wasilewska[2] (absteigende Entwicklung). Man schneidet den Arsenatfleck entsprechend dem mit Kaliumjodid sichtbar gemachten aus, und eluiert mit 10%iger Essigsäure. Den 0,5 ml betragenden Extrakt bringt man in einen 10 ml-Meßkolben und verfährt nunmehr nach einer der beiden folgenden Methoden. — *I.* Man versetzt die in dem Meßkolben enthaltene Arsenatlösung mit 6 ml 10%iger Essigsäure und 2 ml des von F. L. Hahn und R. Luckhaus[3] beschriebenen Molybdatreagenses, schüttelt und stellt für 30 min ins siedende Wasserbad. Die Lösung besitzt zunächst eine hellgelbe Färbung, die aber bald in Blau übergeht. Man kühlt dann ab, ergänzt mit 10%iger Essigsäure bis zur Marke und mißt mit Rotfilter. In gleicher Weise behandelt man Bezugsproben mit bekanntem Arsenatgehalt. — *II.* (nach R. Milton und W. Duffield[4]). Das erforderliche Reagens bereitet man durch Vermischen gleicher Volumteile einer Lösung von 9,5 g Natriummolybdat in 100 ml Wasser und 13 n Schwefelsäure sowie durch Verdünnen von 1 ml einer 40%igen Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure auf 200 ml mit Wasser. Dem Arsenateluat fügt man 1 ml 0,1 n Jod-, 1 ml 1 n Natriumhydrogencarbonat-, 2 ml der obigen Molybdat-, 1 ml 1%ige Natriumhydrogensulfit- und 1 ml der 0,2%igen Zinn(II)-chloridlösung zu und füllt mit 10%iger Essigsäure zur Marke auf. Die angegebene Reihenfolge der Reagentienzugabe muß eingehalten werden. Vor Zusatz der Zinn(II)-chloridlösung muß vorsichtig bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung geschwenkt werden. Die Blaufärbung tritt spätestens nach 5 min auf. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt bei beiden Methoden etwa 10%, was für die Bewertung der ampullierten Präparate ausreicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 73—81 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Arzneimittel-Inst. Warschau (Polen). — [2] Acta Polon. pharm. **2**, 65 (1955). — [3] diese Z. **149**, 172 (1956). — [4] Analyst **67**, 279 (1942); vgl. diese Z. **131**, 211 (1950).

H. Freytag

Eine einfache radiometrische Bestimmungsmethode von Jodid und Jod in offizinellen alkoholischen Jodlösungen und in anderen Jod-Jodidlösungen beschreiben M. Šaršúnová, J. Majer und J. Tölgyessy[1]. Man titriert zunächst das Jodidion radiometrisch mit einer markierten 0,1 n $^{204}Tl_2SO_4$-Lösung, wozu nur zwei Messungen notwendig sind. In einem anderen aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung reduziert man das Jod zu Jodid und bestimmt dieses analog. Der Jodgehalt ergibt sich aus der Differenz. — *Ausführung.* Etwa 2 g Jodlösung werden mit 60%igem Äthanol (bei wäßrigen Lösungen mit Wasser) auf 10 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung pipettiert man 4 mal je 2 ml in Zentrifugiergläser, versetzt den

Inhalt zweier Gläser mit verschiedenen Mengen 0,1 n $^{204}Tl_2SO_4$-Lösung (die zugesetzte Menge muß den Äquivalenzpunkt überschreiten), den Inhalt der beiden anderen Gläser mit je 0,5 ml etwa 0,5 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und wieder mit verschiedenen Mengen der 0,1 n $^{204}Tl_2SO_4$-Lösung. Das Volumen wird in allen 4 Gläsern mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt; dann wird zentrifugiert und von den klaren oberen Schichten werden je 0,2 ml in Aluminiumschalen pipettiert, getrocknet und ihre Aktivität gemessen. Berechnung: $V_A = V_2(I_3 - F) - V_3(I_2 - F)]/(I_3 - I_2)$. Darin bedeuten V_A die Anzahl Milliliter Maßlösung, die zum Erreichen des Äquivalenzpunktes notwendig sind, I_2 (I_3) die Aktivität der Lösung nach Zugabe von V_2(V_3) Milliliter Maßlösung, F die Aktivität der Lösung im Äquivalenzpunkt. F wird für eine Serie ähnlich zusammengesetzter Proben gemeinsam durch Aufnahme der gesamten Titrationskurve bestimmt[2].

[1] Československ. Farmac. 8, 567—568 (1959) [Slowakisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Techn. Hochsch. Bratislava (ČSR). — [2] Siehe J. Tölgyessy, M. Šaršúnová u. J. Majer: Československ. Farmac. 8, 565 (1959); vgl. diese Z. **177**, 227 (1959).

Z. Stejskal

Über die Identifizierung der Lokalanaesthetica (L-A) Butacain (1), Butethamin (2), Chloroprocain (3), Dyclonin (4), Äthylaminobenzoat (5), Lidocain (6), Meprylcain (7), Metabutethamin (8), Metabutoxycain (9), Naepain (10), Parethoxycain (11), Piperocain (12), Procain (13), Proparacain (14), Propoxycain (15) und Tetracain (16) berichten H. M. Koehler und E. G. Feldmann[1]. *Isolierung der L-A.* Soweit diese nicht bereits in Form ihrer wäßrigen Salzlösungen vorliegen (A), extrahiert man sie aus genau gewogenen Proben (2—4 g) ihrer pharmazeutischen Zubereitungen mit 10 ml 1%iger Salzsäure. Die filtrierten Auszüge schüttelt man in einem kleinen Scheidetrichter nach Zusatz von 3 ml 10%igem Ammoniak mit genau 10 ml Chloroform (Clf) 1 min lang. Dann dampft man 5 ml der Clf-Phase bis fast zur Trockne ein, gibt 5 ml 1%ige Salzsäure zu und erhitzt bis zum Verschwinden des Clf-Geruches. Nun überführt man die Lösung quantitativ in einen 10 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (B). Zur Herstellung der *Pikrate* erhitzt man eine Mischung von 1 ml Wasser und 2 ml A oder B zum Sieden, gibt 1 ml gesätt. Pikrinsäurelösung in 20%igem Äthanol zu und läßt abkühlen, erforderlichenfalls kühlt man mit Eis bis zum Auftreten einer Kristallisation. Diese saugt man ab, kristallisiert sie, falls notwendig, aus wäßrigem Äthanol um und trocknet sie im Vakuumexsiccator über Magnesiumperchlorat. — Die *Tetraphenyloborate* der L-A gewinnt man durch Versetzen von 4 ml A oder B mit 1—2 ml 6 n Salzsäure (die Lösung mancher L-A muß dagegen durch tropfenweisen Zusatz von n-Natronlauge abgestumpft werden). Zur sauer reagierenden Lösung gibt man unter Rühren eine 6%ige wäßrige Lösung von Natriumtetraphenyloborat, bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Nach deren Absaugen trocknet man sie 8—24 Std lang bei 60° C und kristallisiert aus Aceton-Dioxan (1:1) unter Zusatz von etwas Essigsäure um. — Die *papierchromatographische Entwicklung* der L-A führt man mit je 0,01 ml A oder B nach bekanntem Verfahren auf Whatman-Papier Nr. 1 mit der organischen Phase des Systems Butanol-37,5%ige Salzsäure-Wasser (30:5:37,5) (I) durch, wobei man die Konstanz des HCl-Gehaltes des Fließmittels einhalten muß. Die 4 Std an der Luft getrockneten P-chr betrachtet man zur Lokalisation der L-A unter der UV-Lampe oder besprüht sie mit modifiziertem Dragendorff-Reagens (siehe unten) bzw. mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat in 1 ml 6 n Salzsäure und Wasser bis zu 100 ml Endvolumen. Als weiteres Fließmittel (II) dient das System Butanol-Eisessig-Wasser (40:10:50). — Schließlich stellt man noch das Absorptionsmaximum und -minimum der Substanzlösungen für UV-Licht nach bekannter Arbeitstechnik fest. Die angeführten L-A zeigen folgende Konstanten (Reihenfolge: FP des Pikrates, FP des

Tetraphenyloborates, R_f-Wert für I, R_f-Wert für II, UV-Absorptionsmaximum und -minimum in nm): 1. 92,5—94°; 97—100°; 0,82; 0,86; 288; 241. — 2. 167—171°; 112—115°; 0,36; 0,77; 290; 241. — 3. 147—151°; 143—145°; 0,36; 0,78, 291; 249. — 4. 116—118°; 115—117°; 0,82; 0,87; 282; 238. — 5. 128—130,5°; ölig; 1,0; 0,94; 283; 241. — 6. 230—234°; 154—158°; 0,72; 0,71; 263; 275. — 7. 200 bis 202°; 141—143°; 0,74; 0,87; 232; 257. — 8. 147—149°; 130—132°; 0,59; 0,79; 310; 273. — 9. 58,5—61°; 106—109°; 0,68; 0,83; 313; 272. — 10. 101—104°; 72—76°; 0,67; 0,85; 287; 238. — 11. 112—114°; 133—134°; 0,72; 0,86; 260; 227. — 12. 123 bis 125°; 127—130°; 0,74; 0,84; 230; 208. — 13. 135—136,5°; 168—170°; 0,15; 0,65; 290; 240. — 14. 122—124°; 143—147°; 0,45; 0,79; 231; 252. — 15. 130—132°; 127—131°; 0,46; 0,81; 303; 288. — 16. 118—120°; 135—137°; 0,72; 0,86; 311; 251. — *Dragendorff-Reagens.* Man löst 7 g Kaliumjodid und 1,6 g Wismutsubnitrat in einer Mischung von 20 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure, gibt zu der gekühlten Lösung 4,5 g Jod und verdünnt mit Wasser auf das 2fache Volumen. Zum Sprühen mischt man 2 ml Reagens mit 2 ml konz. Salzsäure und füllt mit Wasser auf 135 ml auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 28—31 (1960). Amer. Dental Assoc., Chicago, Ill. (USA)
K. Söllner

2-p-Chlorphenyl-3-methyl-2,3-butandiol (Phenaglycodol) kann nach H. A. Rose[1] elektrolytisch unter Aufspaltung zu p-Chloracetophenon und Aceton oxydiert werden. p-Chloracetophenon läßt sich nun spektralphotometrisch bei 255 nm bestimmen und daraus der Gehalt an ursprünglich vorhandenem Phenaglycodol berechnen. Als Elektrolysenzelle findet ein 300 ml-Becherglas mit einem Platindrahtnetz als Anode und einer mit einem Diaphragma versehenen Kupferdrahtspirale als Kathode Verwendung. Als Katholyt dient 3 n Schwefelsäure. Zur Bestimmung werden etwa 100 mg Phenaglycodol in 100 ml Eisessig gelöst, in die Elektrolysenzelle gegeben und 100 ml 2 n Schwefelsäure zugefügt. Dann elektrolysiert man 1 Std bei 0,1 A und 3,8—4,2 V unter Rühren (Magnetrührer), füllt die Lösung in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf, verdünnt 5 ml dieser Lösung mit Wasser auf 100 ml und bestimmt spektralphotometrisch. Die Eichkurve wird mit reinem p-Chloracetophenon aufgestellt und bei der Berechnung der Phenaglycodol-Gehalte berücksichtigt man, daß unter den angegebenen Bedingungen 96,5% Chloracetophenon aus Phenaglycodol erhalten werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}64\%$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2103—2104 (1959). Eli Lilly u. Co., Indianapolis, Ind. (USA). E. Bayer

Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Schnellbestimmung von Arzneimitteln im Apothekenlaboratorium empfiehlt H. Liebich[1]. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen vor allem in seiner Schnelligkeit (Laufzeit 30 min), der Genauigkeit, dem kleinen Substanzverbrauch und der gegenüber der Papierchromatographie hervorzuhebenden Unempfindlichkeit der Kieselgelschicht für agressive Chemikalien und Hitze. In der üblichen Technik untersucht Verf. *Luminal, Codein, Narcotin, Aminophenazon, Aspirin, Salicylamid, Phenacetin, Antipyrin, Coffein* und *Chinin.* Als Laufmittel werden Chloroform mit 1% Äthanol, Benzol, Methanol und Äthanol verwendet. Der Nachweis geschieht hauptsächlich mit Dragendorff-Reagens und Eisen(III)-salzen. — *Arbeitsweise für die Analyse von Tabletten. 1. Aminophenazon, Antipyrin, Coffein und Phenacetin.* 3mal je 2 µl alkoholischer Extrakt von 10 Tabletten werden auf eine Glasplatte aufgetragen. Mit 1% Äthanol in Chloroform wird in etwa 30 min bis zu einer Steighöhe von genau 10 cm chromatographiert. Aminophenazon und Antipyrin werden mit 0,5%iger $FeCl_3$-Lösung identifiziert (violette Flecke in 3,5 cm Höhe, bzw. gelb-braune

Flecke in 2,5 cm Höhe). Coffein zeigt mit Dragendorff-Reagens ziegelrote Flecken (3,5 cm). Für den Phenacetin-Nachweis wird eine 2. Platte mit 1 Startpunkt genauso behandelt. Man besprüht mit 12,5%iger Salpetersäure und erhitzt im Trockenschrank auf 80–90° C. Es entstehen gelbe Flecke (4 cm). — *2. Acetylsalicylsäure, Codein und Phenacetin.* (Methylalkoholischer Extrakt von 10 Tabletten, Laufmittel Methylalkohol, Laufstrecke 10 cm in etwa 30 min.) Zum Nachweis von Acetylsalicylsäure wird mit 2%iger Eisen(III)-nitratlösung in 65%iger Salpetersäure besprüht (violett, 6,5 cm). Codein wird mit Dragendorff-Reagens nachgewiesen (ziegelrot, 0,5 cm). Der Nachweis von Phenacetin wird wie bei 1. auf einer 2. Glasplatte geführt. — *3. Codein-Narcotin.* (Laufmittel Methylalkohol, Laufstrecke 10 cm in etwa 30 min.) Die ganze Platte wird mit Dragendorff-Reagens bespruht. Sowohl Codein als auch Narcotin zeigen ziegelrote Flecken (0,5–2,5 cm langgezogen, bzw. 7 cm). — 4. *Acetylsalicylsäure und Salicylamid.* (Alkoholische Lösung, Laufmittel Methylalkohol, Laufstrecke 10 cm in etwa 30 min.) Die ganze Platte wird mit salpetersaurer Eisen(III)-nitratlösung besprüht. Beide Substanzen geben violette Flecke (7 cm, bzw. 8 cm).

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 1246–1248 (1959). E. Scheurich Pharmwerk GmbH., Appenweier/Baden. MARGOT ZIMMERMANN

In einem Nachtrag zu der vorstehenden Arbeit gibt H. LIEBICH[2] weitere Arbeitsvorschriften bekannt und beschreibt außerdem die Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Untersuchung von Tabletten verschiedener Zusammensetzung.

[2] Dtsch. Apoth.-Ztg. **100**, 394–394 (1960). B. ROSSMANN

Eine Methode zur systematischen Papierchromatographie der herzwirksamen Glykoside zum Zwecke ihrer Identifizierung hat A. RESPLANDY[1] ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der von Verf. beobachteten Eigenschaft der *Digitaloide*, ihre R_f-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration des aus Elektrolytlösungen bestehenden Fließmittels kontinuierlich zu verändern. So zeigt beispielsweise *Tanghinosid* die folgenden, einer Tabelle im Original entnommenen R_f-Werte bei der Entwicklung mit Ammoniumsulfat- bzw. Essigsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen:

	Ammoniumsulfatlösung				Wasser	Essigsäurelösung			
	4%	3%	2%	1%		2%	6%	10%	14%
R_f	0,26	0,43	0,59	0,71	0,82	0,82	0,85	0,88	0,92

Trägt man die so gefundenen R_f-Werte chemisch analog aufgebauter Substanzen in ein Koordinatensystem ein, so bilden deren Verbindungslinien parallele Geraden. Wie Verf. an Hand einiger Beispiele zeigt, hängt dieses Verhalten der Herzglykoside weitgehend mit der chemischen Natur ihrer Zuckerkomponenten zusammen (ohne experimentelle Angaben, einige Diagramme im Original).

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 536–543 (1959). Museum National Histoire Nat., Paris (Frankreich). K. SÖLLNER

Über die Farbreaktion der Herzglykoside mit Hydroxylamin und Eisen(III)-chlorid berichten D. VINCENT, H. SCHWAL und M.-C. VINCENT[1]. An 18 Herzglykosiden, die als reine Substanzen vorliegen, stellen Verff. die Reaktion an. — *Ausführung.* 1 ml einer alkoholischen Lösung mit etwa 5 mg Glykosid, versetzt man mit 0,4 ml alkalischer Hydroxylaminlösung (siehe unten), mischt, fügt 0,3 ml 4 n Salzsäure sowie 0,2 ml 0,37 m Eisen(III)-chloridlösung in 0,1 n Salzsäure hinzu und verdünnt mit 5 ml 50%igem (? Ref.) Alkohol. Innerhalb 15 min mißt man die Extinktion bei 520 nm. Die intensivste Färbung geben die acetylierten

Verbindungen, bei denen es sich um die bekannte Hydroxamsäurereaktion handelt. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle aufgeführt. Die eventuelle analytische Verwertbarkeit wird diskutiert. — *Alkalische Hydroxylaminlösung.* Eine 13,9%ige wäßrige Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid, die sich im Kühlschrank hält, versetzt man kurz vor Gebrauch mit 2 Teilen 3,5 n Natronlauge.

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 579—584 (1959). Fac. Med. Pharmac., Univ. Toulouse (Frankreich). E. Müller, Würzburg

Für die Bestimmung von Capsaicin in Capsicum-Drogen und seinen Zubereitungen gibt das Joint Committee of the Pharmac. Soc.[1] nach Überprüfung bekannter Methoden Arbeitsvorschriften an. Das Capsaicin wird entweder chromatographisch oder durch Äther-Alkali-Extraktion aus dem Material isoliert und spektrophotometrisch oder colorimetrisch (Diazomethode) bestimmt. Bei Anwesenheit störender Stoffe ist die Äther-Alkali-Extraktion vorzuziehen. Die Differentialspektrophotometrie gibt die besten Werte. — *Arbeitsvorschrift. Vorbereitung der Proben. Capsicum B.P.C.* 15 g Probe werden auf 40 mesh zerkleinert, mit 80 ml 96%igem Äthanol 6 Std in einer Flasche geschüttelt und noch 18 Std verschlossen stehen gelassen. Man filtriert durch eine Fritte Nr. 1 in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit 20 ml Äthanol nach und füllt auf. 10 ml dieser Lösung verwendet man zur Chromatographie oder überführt zur Extraktion in einen 150 ml-Scheidetrichter und versetzt mit 15 ml Äthanol und 15 ml Wasser. — *Oleoresin von Capsicum B.P.C.* Etwa 2,5 g werden in Methanol (gegebenenfalls unter Zusatz von 1 ml Äther) zu 200 ml gelöst. Für die Chromatographie verwendet man einen Anteil mit etwa 20 mg Capsaicin. — Für die Extraktion werden etwa 0,2 g in 2 ml Äther gelöst, mit 25 ml Äthanol in einen Scheidetrichter überführt und mit 15 ml Wasser versetzt. — *Capsicum-Tinktur.* Etwa 40 ml (mit 15 mg Capsaicin) werden auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, in 10 ml Methanol (gegebenenfalls Zusatz von 1 ml Äther) gelöst und auf die Kolonne gebracht. Zur Extraktion werden 40 ml in einen Scheidetrichter pipettiert. — *Chromatographie.* Die Säule (200 × 18 mm) wird über einem Glaswollepfropfen mit 12 g Aluminiumoxyd (in absol. Methanol aufgeschlämmt) und einem Gemisch aus 0.9 g Aktivkohle und 0,9 g Kieselgur (Super-Cel) gefüllt. Man schließt die Kolonne mit einer Filterpapierscheibe und einem Baumwollepfropfen ab. Die Kolonne wird mit absol. Methanol gewaschen, bis bei 280 nm keine Absorption mehr auftritt (etwa 100 ml). Man bringt die wie oben vorbereiteten Lösungen in eine 5 cm-Schicht Methanol über der Kolonne und eluiert mit Methanol. Man sammelt in etwa 4 bis 5 Std 450 ml Eluat und füllt auf 500 ml auf. Falls nötig, wird durch ein Whatman-Filter 542 filtriert. Die ersten 10 ml werden verworfen. — *Äther-Alkali-Extraktion.* Die Lösung im Scheidetrichter wird mit 2 g NaCl und 5 ml 0,1 n Natronlauge geschüttelt und 3mal mit je 10 ml Petroläther (80—100° C) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 10 ml Äthanol ausgeschüttelt, das Äthanol wird der wäßrigen Lösung zugefügt. Dann filtriert man die wäßrige Lösung unter Nachwaschen mit 10 ml Äthanol durch Baumwolle in ein Becherglas, vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbad, verdünnt auf 50 ml und stellt gegen Phenolrot oder p_H-Meter mit 0,1 n Salzsäure auf p_H 7,5 ein. Man extrahiert mit 6mal 20 ml Äther, wäscht die vereinigten Extrakte mit 10 ml Wasser, verwirft das Waschwasser und verdampft in einem Becherglas nach Zusatz von 20 ml Methanol fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit Methanol in einen 100 ml-Meßkolben gebracht und aufgefüllt. Die Lösung wird mit 0,1 g Aktivkohle geschüttelt und filtriert. Die ersten 5 ml werden verworfen. — *Capsaicin in Salben.* 4 g mit etwa 2 mg Capsaicin werden mit 50 ml Petroläther (40—60° C) auf dem Dampfbad gelöst, auf 0° C abgekühlt und durch ein Whatman-Filter Nr. 41 filtriert. Das Filter wird noch

einmal ebenso behandelt. Die beiden Filtrate werden mit 5mal 10 ml 3%iger Bariumhydroxydlösung extrahiert. Man wäscht alle Extrakte nacheinander mit denselben 50 ml Petroläther, vereinigt die wäßrigen Lösungen, stellt sie mit verd. Salzsäure (1 + 2) auf p_H 7,5 ein und extrahiert mit 6 mal 20 ml Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 20 ml Methanol versetzt, fast zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird mit Methanol in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Man schüttelt mit 0,02 g Aktivkohle und filtriert. Die ersten 5 ml werden verworfen. — Zur *Bestimmung* mißt man entweder *direkt spektrophotometrisch* die optische Dichte der methanolischen Lösung in 1 cm-Zellen bei 270, 280 und 290 nm gegen Methanol ($E_{2\cdot0} = 102$), oder — wenn die Verhältnisse E_{270}/E_{280} und E_{290}/E_{280} von den Werten 0,60 bzw. 0,53 stark abweichen — nach der *Differentialmethode*. Dazu werden 20 ml der methanolischen Lösung in einem 25 ml-Kolben unter Zusatz von 5 ml 0,1 n Natronlauge mit Methanol zur Marke verdünnt (Lösung A). Weitere 20 ml behandelt man ebenso mit 0,05 n Salzsäure (Lösung B). Die Extinktion von A gegen B wird bei 248 und 294 nm gemessen ($E_{248} = 308$, $E_{294} = 116$). Die Herstellung von reinem Capsaicin für Standardlösungen ist im Original beschrieben. Bei der *Diazomethode* wird ein Anteil der Lösung mit 350—700 µg Capsaicin in einem 20 ml-Meßkolben auf 10 ml mit Methanol verdünnt, mit 2 ml 0,4 n eiskalter Natronlauge und nach 10 min mit 2 ml frisch bereiteter, 0,4%iger Diazobenzolsulfonsäurelösung in 0,25 n Salzsäure versetzt, gut geschüttelt und 5 min stehen gelassen. Nach Zusatz von 2 ml 0,33%iger NaJ-Lösung und 2 ml 0,25 n Salzsäure setzt man 15 min in ein Wasserbad von 60—70° C, kühlt ab und verdünnt mit Natronlauge zur Marke. Falls die Lösung trübe ist, kann vor dem Auffüllen Äther (bis zu 2 Tr.) zugesetzt und nach dem Auffüllen filtriert werden. Man mißt die optische Dichte bei 480 nm in 1 cm-Zellen gegen Wasser.

[1] Analyst 84, 603—617 (1959). MARGOT ZIMMERMANN

Bestimmung von Aspirin in Arzneigemischen und galenischen Zubereitungen. Nach Überprüfung aller gebräuchlichen Methoden empfehlen N. KREUTZKAMP, J. HÖLSCHER, D. KRENEK und D. MÜLLER[1] die alkalimetrische und die jodometrische Bestimmung. — *Arbeitsweise. Alkalimetrische Bestimmung. Aspirin neben Phenacetin, Pyramidon, Coffein, Bromural und Trägersubstanzen.* 0,4—0,8 g des Gemisches wägt man genau, löst in 10—25 ml 60%igem Alkohol und titriert mit 0,1 n Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein. 1 ml Kalilauge entspricht 18,015 mg Aspirin. Die Fehler betragen höchstens ± 1,5%. — *Aspirin neben Barbitursäuren.* 0,5—0,8 g werden in 20—30 ml Alkohol gelöst und nach Zugabe von Methylrot als Indicator mit 0,1 n Kalilauge titriert. Die Fehler betragen nicht mehr als ± 1,3%. — *Aspirin neben Alkaloidsalzen.* Obwohl größere Mengen Alkaloidsalze die Bestimmung stören, weil sie mit der Lauge reagieren, ist die Titration gegen Phenolphthalein noch brauchbar, da in den meisten Arzneimitteln das Verhältnis Aspirin : Alkaloidsalz 30:1 bis 50:1 beträgt. Die Substanz wird zur Bestimmung in 40%igem Alkohol gelöst. Die Fehler liegen bei 2,2—2,8%. Bei Anwesenheit größerer Mengen Alkaloidsalze wird die Lösung des Gemisches in 40%igem Alkohol mit 0,1 n Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Dann gibt man 30 ml 0,1 n Kalilauge zu, verseift das Aspirin in einem Acetylierungskolben mit Natronkalkrohr 15 min auf dem Wasserbad und titriert nach dem Erkalten die überschüssige Lauge mit 0,1 n Salzsäure zurück. Aus dem Laugenverbrauch der Verseifung wird die Aspirinmenge errechnet. 1 ml Kalilauge entspricht auch hier 18,015 mg Aspirin. Neben Chinin und Codein sind die Fehler kleiner als ± 1,3%. Neben Narcotin betragen sie 1,3—3,6%. — *Jodometrische Bestimmung.* 50 mg des Gemisches werden genau gewogen, in 1,5 ml 0,5 n Natronlauge gelöst und durch weitere Zugabe von Natronlauge auf p_H 10 gebracht (Indicatorpapier). Man

versetzt mit 50 ml Wasser, 0,5 g Natriumcarbonat und 30 ml 0,1 n Jodlösung und läßt 20—30 min stehen. Danach wird mit 3 ml 0,5 n Schwefelsäure angesäuert und mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke das Jod zurücktitriert. 1 ml Jodlösung entspricht 3,002 mg Aspirin. Die Fehler liegen zwischen $-0{,}7$ und $+1{,}0\%$.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 1273—1275 (1959). Pharmaz.-chem. Inst., Univ. Marburg/Lahn. MARGOT ZIMMERMANN

Zur oxydimetrischen Bestimmung von Mandelsäure eignet sich nach A. BERKA[1] die Oxydation mit Blei(IV)-acetat und Rücktitration des Überschusses mit Hydrochinonlösung. Die ebenfalls untersuchte Oxydation mit Perjodat verläuft sehr langsam und unvollständig. — *Ausführung.* Eine Probenmenge, die etwa 0,4 g Mandelsäure enthält, wird in Eisessig gelöst und mit Eisessig auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 5 ml mit 10 ml 0,05 m Bleiacetatlösung in Eisessig versetzt und 4 Std stehen gelassen. Dann setzt man 6 ml 50%ige Schwefelsäure und 2 Tr. Ferroinlösung zu und titriert mit 0,05 m wäßriger Hydrochinonlösung bis zum Farbumschlag von Hellgelb nach Sattorange. In weiteren 5 ml der Probelösung wird das Ferroin erst kurz vor dem Titrationsende zugegeben. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt. Nach der Gleichung $C_6H_5CHOHCOOH + (CH_3COO)_4Pb = C_6H_5CHO + CO_2 + (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3COOH$ entspricht 1 ml 0,05 m Bleiacetatlösung 7,607 mg Mandelsäure. Die mittlere relative Abweichung der Resultate beträgt etwa 0,4%.

[1] Československ. Farmac. 8, 561—564 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Prag (ČSR). Z. STEJSKAL

Die papierchromatographische Auftrennung der Anthrachinonkomponenten der Faulbaumrinde und deren quantitative Bestimmung in ihren Drogenextrakten wurde von R. PARIS und M. DURAND[1] bearbeitet. *Verfahren.* Man extrahiert feingepulverte und getrocknete Frangularinde mit Methanol im Verhältnis 1:10 unter 5—6 min langem Erwärmen zum Sieden unter Rückfluß, bringt 1—5 μl des filtrierten Auszuges auf Ederol 202-Papier und entwickelt während 14 Std aufsteigend bei 21° C mit Partridge-Gemisch. Hierbei zeigt *Frangula-Emodin* (I) den R_f-Wert 0,96, bei *Frangulin* (II) mit R_f 0,90 zeigen sich 2 weitere Komponenten IIa mit R_f 0,72 und IIb mit R_f 0,58. *Glucofrangulin (III)* besitzt den R_f-Wert 0,46, daneben treten 3 weitere Substanzen IIIa mit R_f 0,40, IIIb mit R_f 0,32 und IIIc mit Rf 0,24 auf. Die *Sichtbarmachung der Anthrachinone* erfolgt durch Besprühen der getrockneten Papierchromatogramme mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (A), mit 5%iger methanolischer Magnesiumacetatlösung (B) und mit 10%iger Natriumboratlösung (C). Es zeigen sich dabei im sichtbaren bzw. UV-Licht folgende Farben:

	nicht besprüht		A		B		C	
	UV	SL	UV	SL	UV	SL	UV	SL
I	gelb	gelb	gelb	rosa	gelb-orange	blaßgelb	zitr. gelb	rosa
II	orange	gelb	rosa	rosa	ziegelrot	gelbrosa	ziegelrot	braunrosa
IIa	rosa	0						
IIb	blau	0	blau		blau		blau	
III	rot	gelb	rosa	rosa	ziegelrot	gelbrosa	ziegelrot	
IIIa	blaugrün	0	blaugrün		blau		blaugrün	
IIIb	gelb-bläulich	0	gelb-bläulich		gelb-bläulich	gelbgrün		
IIIc	braun	0	gelb	gelb	rosa		kastanien-braun	

Die quantitative Ermittlung der Komponenten führt man mittels densitometrischer Messung der Farbflecken unter Verwendung eines Densitometers Photovolt 525 mit Filter 420 durch, nachdem man zuvor unter Verwendung der nach bekannten Verfahren hergestellten Reinsubstanzen Eichkurven aufgestellt hat.

[1] Ann. pharmac. franç. **17**, 593—599 (1959). Fac. Pharmac., Paris u. Centre hosp. régional, Tours (Frankreich). K. Söllner

Mit der Analytik des Rheins, einem der Inhaltsstoffe von Rheum palmatum L. beschäftigen sich L. Hörhammer, H. Wagner und I. Köhler[1]. Entgegen der bisherigen Ansicht ist Rhein nicht monomolekular, sondern bimolekular und besitzt eine Dehydrodianthronstruktur. Die bimolekulare Struktur des Dirheins wird bewiesen durch oxydative und reduktive Aufspaltbarkeit zum Monorhein bzw. Monorheinanthranol, durch Dimerisierung der Spaltprodukte, durch das Fehlen einer freien C—O-Bande im IR-Spektrum und durch die Erscheinung der Thermochromie, wobei die gelbgefärbten nadelförmigen Kristalle oberhalb von 250° C eine rot gefärbte scharfkantige Form annehmen. Die Darstellung des Dirheins aus Rhizoma Rhei und die Umwandlungen in Monorhein und Monorheinanthranol, die Acetylierung, Mikrosublimation, Dimerisierung, UV- und IR-Spektrophotometrie sowie die papierchromatographische Bestimmung der einzelnen Komponenten werden beschrieben.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 591—601 (1959). Inst. Pharmaz. Arzneimittellehre, Univ. München. B. Rossmann

Mikrochemische Nachweismethoden für Chlorthiazid (Chlotride, I) und Dihydrochlorthiazid (Esidrex, II) hat E. de Zoeten[1] ausgearbeitet. Versetzt man 1 Tr. I-Lösung auf einem Objektträger mit 1 Tr. Lüdy-Tenger-Reagens (siehe unten), bedeckt mit einem Deckglas und erwärmt kurz, so bilden sich graue langgestreckte Prismen; erwärmt man länger, so entstehen feine braune, zu federförmigen Aggregaten zusammengewachsene Nädelchen. Die Lösung von I in 0,1 n Natronlauge gibt bei Zusatz von 1 Tr. 4 n Salzsäure nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Kristalle. Die Lösung von I in Ammoniak gibt beim Verdunsten prismatische, V-förmige Kristalle. Bei Zusatz von I zu ammoniakalischer Silbersalzlösung entstehen lange feine, an den Enden büschelförmig verzweigte Nadeln. Gibt man I zu einer 10%igen Lösung von Kupferacetat in 25%igem Ammoniak, so bilden sich Rosetten aus lichtblau bis lila gefärbten rautenförmigen Kristallen. — II-Lösung bildet beim Erwärmen mit Lüdy-Tenger-Reagens sternförmig gruppierte eingekerbte Prismen. Fügt man zu einer Lösung von II in 0,1 n Natronlauge 1 Tr. 4 n Salzsäure, so entstehen Rosetten von rautenförmigen Kristallen. Die Lösung von II in Ammoniak bildet bei langsamer Kristallisation zusammengewachsene rautenförmige Plättchen (Zeichnungen der Kristallformen im Original). — *Lüdy-Tenger-Reagens.* Man füllt eine Lösung von 3,0 g Kaliumjodid in einer Mischung von 3,0 g 50%iger Eisen(III)-chloridlösung ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) und 1,0 g konz. Salzsäure (38%ig) mit Wasser auf 10 ml auf.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 174—176 (1960) [Holländisch]. Pharmaz.-therapeut. Untersuch.-Inst., Leiden (Niederlande). K. Söllner

Diphenylhydantoin in Tabletten kann man nach F. Biedebach und G. Manns[1] als Kupfersalz fällen, wobei Barbiturate und andere Arzneimittel keinerlei Einfluß auf die Bestimmung haben. Nur Mesantoin, Pesomin und Doriden erweisen sich als störende Substanzen. — *Arbeitsweise.* 0,1 g Substanz werden in 2 ml n-Natronlauge und 1,5 ml Wasser gelöst, dann mit 2 ml einer frischbereiteten 5%igen Ammoniumcarbonatlösung und schließlich mit 2,5 ml einer 5%igen

Kupferammoniumsulfatlösung versetzt. Nach 2stündigem Stehen wird abgesaugt, mit insgesamt 30 ml Wasser gewaschen und bei 40—50° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auf Grund der Analyse des Komplexsalzes wird für dieses folgende Formel angenommen: $(C_{15}H_{11}O_2N_2)_2Cu + 4[(C_{15}H_{12}O_2N_2)_2Cu(NH_3)_2]$. Für die Bestimmung des Diphenylhydantoins in Mischungen und in Tabletten werden diese mehrmals mit Aceton ausgezogen. Der Trockenrückstand des Extraktes wird wie oben behandelt. An 5 Tablettensorten aus dem Handel wird die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

[1] Mitt. dtsch. pharm. Ges. u. pharm. Ges. DDR (Arch. Pharmaz. [Weinheim] 293, H. 1) **30**, 1—6 (1960). Inst. Landesapothekenkammer Hessen, Frankfurt/M.
B. Rossmann

Chloropromazin *(N-3'-Dimethylaminopropyl-3-chlorphenothiazin; Largactil, Propaphenin, Megaphen)* ist nach L. Przyborowski und L. Krówczyński[1] komplexometrisch zu bestimmen. Man fällt die Verbindung aus ihrer Lösung als $(C_{17}H_{19}N_2SCl)_2 \cdot H_2CdJ_4$ mit einem Überschuß einer Cadmiumjodid-Standardlösung in Gegenwart von Kaliumjodid oder Jodwasserstoffsäure und titriert im Filtrat den Cadmiumjodidrest mit ÄDTA-Lösung in Anwesenheit von Xylenolorange als Indicator. Die Analyse kann in etwa 30 min durchgeführt werden. Bei der Bestimmung von 0,02—0,05 g Substanz ergeben sich um ein Geringes zu niedrige Resultate (maxim. Fehler -2% relat.). — *Ausführung.* 0,05 g der bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 50 ml Wasser, genau 20 ml 0,02 m Cadmiumjodidlösung und einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 10 ml Wasser, füllt mit Wasser zur Marke auf, filtriert und verwirft die ersten 20 ml des Filtrates. Weitere 50 ml des Filtrates versetzt man mit 2 g Urotropin, etwa 50 ml Wasser und 5 Tr. Indicatorlösung und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rotviolett nach Gelb. 1 ml 0,02 m CdJ_2-Lösung entspricht 12,754 mg Chloropromazinbase oder 14,212 mg Hydrochlorid. Sind Tabletten zu analysieren, so zerkleinert man 2—3 Stück im Achatmörser, spült in den 100 ml-Meßkolben und verfährt wie angegeben. Injektionsampullen entnimmt man 2 ml, verdünnt sie im 100 ml-Meßkolben mit 50 ml Wasser und setzt wie beschrieben fort. Sollte Opalescenz auftreten, so fügt man 1—2 Tr. 10%ige Salzsäure hinzu.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 59—67 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mediz. Akad. Łublin (Polen). H. Freytag

Bei der Titration von Pyridin, Chinolin, Nicotin, Strychnin und Indol mit Pikrinsäure hat E. Nebe[1] festgestellt, daß sich bei Verwendung der Methode der Hochfrequenztitration nicht allein die Salzbildung als Knickpunkt in den Titrationskurven zu erkennen gibt, daß vielmehr auch die Bildung einer Additionsverbindung mit Pikrinsäure z. B. bei Titration von Nicotin oder Strychnin deutlich in einem zweiten Knickpunkt angezeigt wird und daß andererseits unter Umständen, wie z. B. bei der Indoltitration, allein nach Abschluß der Bildung der Additionsverbindung, nicht aber bei Neutralisation der Base, ein Knickpunkt auftritt.

[1] Pharmazie **14**, 510—511 (1959). Inst. f. Entwicklg. chem.-phys. Analysenmethoden, Weilheim/Obb. K. Cruse

Für die Bestimmung von N,N'-(Bis-methylchinolyl-methylsulfat-6)-harnstoff (Acaprin Bayer) in Substanz und in Injektionslösungen haben V. Špinková und J. Zýka[1] gewichts- und maßanalytische Methoden ausgearbeitet und mit der Titriermethode mit Nitritlösung der Fa. Bayer verglichen, die in der von den Verff. angewendeten Form verläßliche, gut reproduzierbare Resultate gibt. Von den

entwickelten Methoden eignet sich die polarometrische Fällungstitration mit Quecksilber(II)-chloridlösung, die konstant um 1,5% zu niedrige Resultate liefert, wegen ihrer einfachen und raschen Durchführung am besten für Serienuntersuchungen der Injektionslösungen. Die gewichtsanalytischen Fällungsverfahren mit Pikrinsäure und Silicowolframsäure werden ebenfalls zur Gehaltsbestimmung von Injektionslösungen empfohlen. Die Resultate sind bei der ersten Methode konstant um etwa 1% zu hoch, bei der zweiten um etwa 0,6% zu niedrig. Ein weiteres gewichtsanalytisches Verfahren durch Überführung der Methylsulfatgruppe in Bariumsulfat gibt gute Resultate, ist aber zeitraubend. Ein jodometrisches Verfahren durch Fällung mit Dichromat und Rücktitration des Überschusses gibt im Mittel um 1,2% zu niedrige Resultate. Versuche, polarometrische Titrationen auf die Fällungen mit Pikrinsäure, Silicowolframsäure oder Dichromat zu gründen, führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen. — *Ausführung. 1. Titration mit Nitritlösung.* Man versetzt 10 ml der etwa 1%igen Lösung der Probe in Wasser mit 25 ml 25%iger Salzsäure, kocht zwecks Hydrolyse 6 Std am Rückflußkühler, kühlt dann auf 15° C und titriert mit 0,1 m Natriumnitritlösung unter elektrometrischer Indikation (Elektroden Platin-Graphit). 1 ml 0,1 m $NaNO_2$-Lösung entspricht 0,02833 g Acaprin. — *2. Überführung der Methylsulfatgruppe in Bariumsulfat.* Man kocht etwa 0,2 g Acaprin mit 10 ml Wasser, 25 ml 25%iger Salzsäure und 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung 6 Std am Rückflußkühler und wägt den entstandenen Niederschlag als $BaSO_4$. 1 g $BaSO_4$entspricht 1,2134 g Acaprin. — *3. Gewichtsanalytische Bestimmungen mit Pikrinsäure (PS) und Silicowolframsäure (SWS).* Für die PS-Methode löst man 0,1 g Probe in 30 ml Wasser, erwärmt auf 80° C und versetzt unter ständigem Rühren und 15 ml gesätt., 50° C warmer PS-Lösung; für die SWS-Methode versetzt man die Lösung von 0,1 g Probe in 20 ml Wasser mit 1 ml 37%iger Salzsäure, erwärmt auf 70° C und fällt tropfenweise unter Rühren mit 8 ml 10%iger SWS-Lösung. In beiden Fällen werden die Niederschläge in Glasfiltertiegel filtriert, mit wenig Wasser gewaschen, bei 100—105° C getrocknet und gewogen. Die Umrechnungsfaktoren sind 0,71208 (PS-Methode) bzw. 0,3052 (SWS-Methode). — *4. Jodometrische Bestimmung.* Man löst 0,1 g Probe in 10 ml Wasser, versetzt mit 2 ml 0,1 n Schwefelsäure und 25 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Nach 30 min filtriert man durch ein trockenes Filter und bestimmt den Dichromatüberschuß in 25 ml des Filtrates jodometrisch. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 0,09433 g Acaprin. — *5. Polarometrische (amperometrische) Bestimmung mit Quecksilber(II)-chloridlösung.* Man verdünnt die mit 1 ml 25%iger Salzsäure angesäuerte Lösung von 0,1 g Probe mit Wasser auf 20 ml und titriert mit 0,05 oder 0,01 m $HgCl_2$-Lösung. Die Elektroden (Quecksilbertropfelektrode-gesätt. Kalomelelektrode) werden kurz geschlossen. 1 ml 0,05 ml $HgCl_2$-Lösung entspricht 0,02833 g Acaprin.

[1] Českoslov. Farmac. 8, 551—556 (1959). Univ-Prag. Z. Stejksal

Über die Verwendung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) zur Identifizierung und zur quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung gewisser Flavonoide (Fl) berichten C. D. Hawker, H. W. Margraf und T. E. Weichselbaum[1]. — *Reagentien.* A. Man verdünnt 0,625 ml konz. Salzsäure (37%ig) mit absolutem Äthanol auf 1 l und löst 25 mg INH in 50 ml dieses angesäuerten Alkohols. B. Man löst 400 mg INH in 100 ml einer Verdünnung von 5,0 ml konz. Salzsäure mit analysenreinem Methanol zu 1 l. — *Qualitativer Nachweis der Fl.* Man bringt Lösungen der Fl in absolutem Äthanol oder absolutem Methanol, erforderlichenfalls unter Zusatz von etwas Dimethylsulfoxyd auf Whatman-Papier Nr. 1, so daß die Flecken einen Durchmesser von höchstens 1 cm haben und zwischen 5 und 100 μg des Fl enthalten, besprüht das getrocknete Papier auf beiden Seiten mit A bzw. B und

trocknet rasch in einem warmen Luftstrom. Bei Verwendung von A bilden sich Farbflecken mit *3-OH-Flavon, Morin, Quercetin, 2,3-Dihydroquercetin, Hesperidinmethylchalcon* und *Tetramethoxyeriodictyolchalcon*. Besprüht man mit B, so werden außerdem noch *Hesperidin, Hesperetin, Naringenin, Naringin und Prunin* sichtbar. — *Quantitative Bestimmung*. Man verdampft die Lösung des Fl in einem Zentrifugenglas auf dem siedenden Wasserbad unter Durchleiten von Luft, gibt zum Trokkenrückstand 1 ml B, verschließt die Gläser und bringt sie für 150 min in ein Wasserbad von 50° C. Nach rascher Abkühlung überführt man die Ansätze in Küvetten und ermittelt innerhalb von 10 min die Extinktion der entstehenden Farblösung bei 405 nm, wobei man die Lichtabsorption eines mit den Lösungsmitteln für B bereiteten Leeransatzes abzieht. Das Original enthält ein Schema für den qualitativen Analysengang von Fl.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 122—124 (1960). School Med., Univ. Washington und Barnes Hosp., St. Louis, Mo. (USA). K. Söllner

Zur gravimetrischen und spektrophotometrischen Bestimmung von Piperazin in pharmazeutischen Zubereitungen ist nach W. R. Maynard jr.[1] sein Diacetylderivat geeignet. Die freie Piperazinbase wird mit Acetanhydrid in Natriumhydrogencarbonatlösung acetyliert. Dann wird mit Chloroform das Diacetylpiperazin isoliert. — *Arbeitsvorschrift. Lösungen und Sirupe*. Eine Probemenge mit etwa 0,05 g Piperazin wird in einem 250 ml-Scheidetrichter auf 25 ml mit Wasser verdünnt und mit 4,5 g $NaHCO_3$ geschüttelt. Man gibt unter langsamem Rühren 1 ml-Portionen Acetanhydrid zu, bis die CO_2-Entwicklung aufhört. Eventuell muß etwas $NaHCO_3$ nachgefügt werden. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man 30 min stehen. Diese Lösung wird 1 mal mit 25 ml und 5 mal mit 15 ml Chloroform extrahiert. — Für die *gravimetrische Bestimmung* werden alle Extrakte durch Baumwolle in ein gewogenes Becherglas filtriert. Das Chloroform wird auf dem Dampfbad im Luftstrom abgedampft, das Becherglas 1 Std im Warmluftofen bei 80° C getrocknet und ausgewogen. — Zur *spektrophotometrischen Bestimmung* wird der Rückstand in 5 ml Chloroform aufgenommen und in einem 10 ml-Meßkolben unter Nachspülen des Becherglases aufgefüllt. Man mißt die Extinktion im Infrarot bei 10,03 μ in 0,2 mm-Zellen mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer Modell 21 (Spaltöffnung 220). Als Vergleich dienen Standardlösungen, die man sich aus reinem Piperazinhydrochlorid durch Acetylieren und 2maliges Umkristallisieren aus Benzol herstellt. Das Beersche Gesetz ist für 0,02—0,2 g Diacetylpiperazin erfüllt. Die Ergebnisse sind nach beiden Methoden sehr gut. — *Tabletten und Oblaten*. 20 Tabletten oder 10 Oblaten werden gemörsert. Eine 0,5 g Piperazinbase entsprechende Menge wird im 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Man schüttelt 15 min, filtriert durch ein trockenes Filter, wobei man die ersten 10 ml Filtrat verwirft, und verdünnt 10 ml in einem 250 ml-Scheidetrichter auf 25 ml. Dann wird nach der oben angegebenen Vorschrift verfahren.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 610—612 (1959). Dep. Agricult., Div. Chem. a. Foods, Richmond, Va. (USA). Margot Zimmermann

Alkaloide. *Zur Mikrobestimmung von Alkaloiden und alkaloidähnlichen Wirkstoffen in Tabletten, Dragees und Pillen* verwendet W. Mohrschulz[1] die Tropäolin-Methode von A. Häussler[2], die nur von Fall zu Fall geringfügig abgeändert wird. Als Beispiele werden die Bestimmungen von *Benactycin* und von *Reserpin* eingehend beschrieben. Daneben hat sich das Verfahren auch bei der Bestimmung von *Strychnin, Atropin* und *Avil*, beim Gruppennachweis von Alkaloiden und alkaloidähnlichen Stoffen in pharmazeutischen Zubereitungen aller Art bewährt. Gelegentlich auftretende Mißerfolge sollen nicht so sehr von der Methode als von der unterschiedlichen

Extrahierbarkeit des Alkaloids aus den Zubereitungen abhängen. Manchmal ist eine einfache Ausschüttelung mit weinsaurem Wasser ausreichend, oft muß mit Chloroform (unter Umständen aus ammoniakalischer Suspension) oder mit Äthanol oder Isopropanol extrahiert werden. Das Lösungsmittel muß dann abgedampft und der Rückstand mit weinsaurem Wasser aufgenommen werden.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 36—39 (1960). Dtsch. Arzneiprüfungsinst., München. — [2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 729 (1957); vgl. diese Z. **161**, 235 (1958).

JOHANNA SEPP

Die papierchromatographische Bestimmung der Alkaloide Coniin(I), Methylconiin(II), Conhydrin(III) und γ-Conicein(IV) in Früchten von Conium maculatum L. haben J. W. FAIRBAIRN und P. N. SUWAL jr.[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man reinigt Whatman-Papier Nr. 20 durch absteigende Extraktion mit 1 n Salzsäure während 18 Std, wäscht anschließend 18 Std lang mit dest. Wasser und trocknet das Papier im Warmluftstrom. Die Entwicklung der Alkaloide führt man nach der aufsteigenden Methode über Nacht mit tert.-Pentanol-tert.-Butanol-n Salzsäure (9:3:2) durch. Durch Besprühen mit Wismutjodidreagens nach R. MUNIER und M. MACHEBOEUF[2] macht man die Alkaloidflecken sichtbar, wobei folgende R_f-Werte gefunden werden: I 0,66; II 0,55; III 0,43; IV 0,32. Die Flecken erscheinen rot, bei II orangerot gefärbt. Wesentlich für den guten Erfolg der Trennung ist, daß die Substanzlösungen in gleich großen Startflecken aufgetragen werden. Das Original enthält die Zeichnung einer für diesen Zweck geeigneten Vorrichtung. Ebenso muß die Konstanz der Temperatur während der Entwicklung und die Zusammensetzung des Fließmittels eingehalten werden. Die planimetrische Ausmessung der Alkaloidflecken ist nicht genau reproduzierbar, da offensichtlich die Eigenschaften des verwendeten Papieres eine wesentliche Rolle für deren konstanten Ausfall spielen. Das Mitlaufen von Bezugslösungen ist deshalb bei der Ausführung jeder Trennung nötig. Ebenso tritt eine gewisse Beeinflussung der Flächengröße der Einzelalkaloide durch deren Begleiter auf, worüber im Original an Hand mehrerer Diagramme und Tabellen diskutiert wird.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 561—570 (1959). School Pharmacy, Univ. London (England). — [2] Bull. Soc. chim. biol. **33**, 846 (1951). K. SÖLLNER

Die spektrophotometrische Bestimmung von Atropin, Hyoscyamin, Chinin, Chinidin, Brucin, Strychnin und Physostigmin beschreiben A. H. J. GROSS, D. MCLAREN und S. G. E. STEVENS[1]. Das Verfahren beruht auf der Bildung der Pikrate in Pufferlösung von p_H 7, Extraktion mit Chloroform, Rückextraktion der Pikrinsäure mit Pufferlösung von p_H 11 und Messung der Absorption bei 355 nm. Die Methode wird für *Injektionen, Tabletten* und *andere pharmazeutische Zubereitungen* angewandt. — *Arbeitsweise.* In einen 125 ml-Scheidetrichter gibt man 25 ml Chloroform, genau 20 ml Alkaloidlösung in Puffer von p_H 7 (siehe unten) und danach 3 ml 1%ige Natriumpikratlösung. Nach heftigem Schütteln und Trennung der Schichten läßt man die Chloroformschicht in einen zweiten Scheidetrichter ab (bis auf 0,2—0,3 ml, damit keine wäßrige Phase mit übergeht) und wiederholt die Extraktion noch zweimal mit je 25 ml Chloroform. Die gesammelten Extrakte schüttelt man mit 40 ml-Pufferlösung von p_H 11 (siehe unten), läßt nach vollständiger Trennung der Schichten die Chloroformschicht ab, bringt die wäßrige Schicht in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit der Pufferlösung zur Marke auf. Man mißt die Absorption der Lösung im Hilger Uvispek in einer 1 cm-Quarzzelle bei 355 nm gegen Pufferlösung von p_H 11. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Je nach Art der pharmazeutischen Zubereitung sind verschiedenartige Vorbereitungen erforderlich. *Injektionslösungen und Tropfen* brauchen nur entsprechend verdünnt zu werden. Bei p_H 7 lösliche Alkaloide (*Tabletten*) werden in Pufferlösung gelöst und filtriert. *Chinintabletten*

müssen mit 0,5 n Salzsäure vorbehandelt und anschließend neutralisiert werden. Für *Atropin-Augensalbe* und *Strychnintonikum* wird eine besondere Vorbehandlung beschrieben. — *Pufferlösung von p_H 7.* Man löst 10 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1 l Wasser und stellt mit 30%iger Natronlauge auf p_H 7,0 ± 0,05 ein. — *Pufferlösung vom p_H 11.* Man löst 1 g Trinatriumphosphat in 1 l Wasser (p_H 11,2—11,5).

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **11**, Suppl., 103 T—107 T (1959). Kline and French Labs., Mundells, Welwyn Garden City, Herts. (England). JOHANNA SEPP

Einen neuen Farbtest für Heroin fand M. LERNER[1]. — *Ausführung.* Man mischt 12 ml konz. Salpetersäure mit 38 ml 85%iger Phosphorsäure und beschickt ein mit Schliffstopfen versehenes 5 ml-Zentrifugenglas mit 10 Tr. dieser Mischung sowie mit 3,25 ml 0,5% Äthanol enthaltendem Chloroform (Clf). Das Heroin (4 mg) bringt man in einen Mikrotrichter und spült es mittels einiger Tropfen Clf in das Röhrchen. Nach 30 sec langem kräftigen Umschütteln färbt sich die Säurephase gelb, die Färbung erreicht im Laufe von 10 min ein Maximum. 10 µg Heroin geben eine leichte Gelbfärbung, bei 1 mg tritt gelbbraune, bei 10 mg Heroin dunkelrotbraune Färbung auf, während der Leeransatz eine schwache Grünfärbung zeigt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 198 (1960). US. Customs Lab., Baltimore, Md. (USA).
K. SÖLLNER

D. GRÖGER[1] ist es gelungen, einige *Clavin-Alkaloide (Mutterkorn-Alkaloide)* papierchromatographisch zu trennen. Im absteigenden Verfahren werden je Alkaloid bis zu 20 µg auf die Startlinie (8 cm vom Streifenrand, Bogengröße 20×58 cm, Schl. & Sch. 2043 bm) punkt- oder strichförmig aufgetragen. Vor der Entwicklung wird das Papier mit einer Formamid-Alkoholmischung (4:6) imprägniert. Der Überschuß wird zwischen Filterpapier gut abgepreßt. Nach Trocknung wird das Chromatogramm mit formamidgesättigtem Methylenchlorid entwickelt. Das gesätt. Methylenchlorid darf keinerlei Formamidtropfen aufweisen und muß völlig klar sein. Die Kammer muß zuvor 12 Std mit Methylenchlorid gesättigt werden. Nach 3—4 Std ist die Entwicklung bei 22° C beendet. Im UV-Licht werden *Penni-* und *Isopenniclavin*, *Setoclavin* und *Isosetoclavin* an ihrer Fluorescenz erkannt. *Agroclavin*, *Chanoclavin* und *Elymoclavin* sowie die vorerwähnten Alkaloide werden mit p-Dimethylaminobenzaldehyd nachgewiesen, indem man das entwickelte Chromatogramm durch eine Lösung von 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ml 25%iger Salzsäure zieht. Die Basen erscheinen als blaue Flecke.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 649—651 (1959). Arbeitsstelle für Biochemie der Pflanzen, Halle, Akad. Wiss. Berlin. B. ROSSMANN

Die papierchromatographische Entwicklung der Alkaloide und Amine von Sarothamnus scoparia L. und deren planimetrische und densitometrische Bestimmung wurde von F. JAMINET[1] bearbeitet. — *Verfahren.* Man verwendet die durch Heißextraktion mit Alkohol unter Rückfluß gewonnenen und stabilisierten Extrakte der zu untersuchenden Pflanzenteile, chromatographiert diese absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit salzsäurehaltigem Isobutanol und macht die Alkaloidflecken durch Besprühen mit nach R. MUNIER und M. MACHEBOEUF modifiziertem Dragendorff-Reagens sichtbar. Die Größe der planimetrierten Flecken ist proportional den Logarithmen der eingesetzten Alkaloidmengen. Bei Ausführung von mindestens 3 Parallel-Bestimmungen erreicht man eine Fehlergrenze von etwa 3% (Diagramme und Tabellen im Original).

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **34**, 571—584 (1960). Univ. Liège (Belgien).
K. SÖLLNER